ROYAUME DU MAROC

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

LES CAHIERS DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

11

SOUS-DIRECTION DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
ET DE L'ENSEIGNEMENT AGRICOLE
99, Avenue de Témara

RABAT - 1960



ROYAUME DU MAROC

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

LES CAHIERS DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

11

SOUS-DIRECTION DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
ET DE L'ENSEIGNEMENT AGRICOLE
99, Avenue de Témara

RABAT - 1960

pied, ses larges épis blonds et serrés, qui deviennent blancs à maturité, soutenus par des tiges longues et droites résistant à la verse, lui donnent un très bel aspect avant la récolte. Ses grains, un peu longs, mais lourds et transparents, assez réfractaires au mitadinage et de couleur brillante, sont généralement très secs et vitreux, comme l'indique leur humidité, qui varie en moyenne de 9 à 11 %. Aussi, le poids de l'hectolitre de ces grains est-il fréquemment élevé, atteignant et dépassant même parfois 82 à 83 kg. Ces qualités remarquables se traduisent par un rendement en semoules élevé, de 66 à 72 %, mais variable suivant les années. C'est ainsi qu'en 1956 ce rendement n'était en moyenne, pour l'ensemble des échantillons examinés, que de 66 %, alors qu'il s'est montré supérieur à 70 % au cours des années 1948-1950-1952 et 1953, pour finalement fléchir à 67,3 % en 1957. Les semoules obtenues sont de belle teinte jaune et brillante, parfois un peu trop foncée, mais elles se montrent toujours riches en gluten (11 à 15 %). Converties en farine, elles donnent une pâte très ferme et tenace qui se caractérise, à l'alvéographe, par des W de 200 à 350 et un indice G de gonflement compris entre 15 et 18 (chiffres obtenus selon la technique spéciale appliquée aux blés durs).

C'est donc un excellent blé semoulier, tant comme structure et vitrosité du grain que par la finesse et la couleur de ses semoules, qui conviennent à tous les usages, dont la fabrication des pâtes alimentaires de choix et la préparation du couscous en particulier. Il est d'ailleurs très apprécié en semoulerie pour son fort rendement en semoules et la finesse du son qu'il fournit. Il a également suscité, jusqu'ici, la préférence des producteurs de semences sélectionnées, qui l'ont multiplié, en 1958, sur un total de 2,346 hectares, soit 42,7 % des superficies de blé dur consacrées à cette production [1].

Beaucoup moins spectaculaire que le 272, à cause de ses tiges courtes et de ses épis bruns fréquemment violacés, la *variété 2777* est cependant l'une des plus productives, puisqu'elle atteint, en culture rationnelle et en conditions favorables (terres riches, pluviométrie suffisante), 25 et 30 quintaux à l'hectare d'un grain assez petit, il est vrai et de longueur moyenne, mais presque toujours de belle teinte jaune clair, dont le poids de l'hectolitre est généralement élevé et dépasse fréquemment 82 et 84 kg. Son défaut réside peut-être dans sa sensibilité au mitadinage, ce qui nuit plus ou moins à la qualité des semoules, pourtant belles, que ses grains fournissent lorsqu'ils en sont exempts. La proportion de semoules extraites des nombreux échantillons examinés au cours des années successives

(1) Données relevées dans le tableau récapitulatif des cultures contrôlées de semences sélectionnées. (C.R.A. récolte 1958.)

varie, en moyenne, de 66 à 70 % avec des maxima atteignant 72 et 73 % pour les meilleurs lots. Assez élevé, le taux de gluten sec oscille entre 12 et 16 % suivant les années et, comme l'indiquent ses moyennes de 121 à 269 pour le W et 13 à 18 pour le gonflement, la tenue de la pâte se montre tout à fait satisfaisante.

Ainsi, outre d'excellents rendements, cette variété donne, du point de vue technologique, de très bons résultats et, si ce n'était sa tendance au mitadinage qui la déprécie parfois, elle pourrait rivaliser en qualité avec le 272 qui, pour cette raison surtout, lui est généralement supérieur.

Très rustique, *le 1658* a confirmé depuis longtemps sa faculté d'adaptation et sa haute capacité de rendement. C'est bien le blé « pousse-partout » pouvant continuer à être largement diffusé chez les fellahs dans tout l'ensemble du Maroc.

Son grain est assez gros, légèrement bombé et de couleur foncée, un peu terne. Il a tendance à mitadiner, particulièrement dans les terres déficientes ou cultivées à l'irrigation. Le poids de l'hectolitre est assez variable, avec des moyennes de 75,80 - 77,60 - 79,60 - 80,60 kg suivant les années et, par suite, le rendement en semoules, tout en restant très acceptable avec des moyennes de 65 à 70 %, se montre cependant moins élevé, dans l'ensemble, que celui généralement obtenu avec les deux précédentes variétés. Il est aussi moins riche que celles-ci en gluten (10 à 14 %), mais sa pâte montre beaucoup de ténacité et un W élevé qui varie en moyenne de 150 à 300, qualités largement suffisantes pour fournir de bonnes pâtes alimentaires. Toutefois, ce blé donne à la mouture des semoules un peu ternes, parfois même opaques, qui ne conviennent pas toujours à la présentation de ses produits et l'on peut lui reprocher d'avoir un son plutôt grossier, diminuant ainsi le rendement industriel.

De vulgarisation relativement récente, puisque créé à Rabat depuis seulement une dizaine d'années, *le 3225* se distingue surtout par sa précocité jointe à une bonne valeur semoulière. Il produit, en effet, un beau grain assez court, à la fois brillant et ambré, d'excellente qualité pour la semoulerie. Il ne mitadine pas trop et donne un poids de l'hectolitre assez élevé qui varie, en moyenne, de 77 à 81 kg, ainsi qu'un rendement en semoules très satisfaisant de 66 à 72 %.

Son taux de gluten atteint en moyenne de 11 à 14 % et son W : 100 à 200, ce qui reflète dans l'ensemble de bonnes qualités industrielles.

En dehors de ces bons blés semouliers de grande production, d'autres variétés nouvelles, parmi les plus remarquables actuellement à l'étude et qui, avant leur vulgarisation éventuelle, font l'objet d'expéri-

mentation et d'essais en laboratoire, présentent des résultats intéressants, ainsi que l'indiquent les moyennes suivantes qui portent sur plusieurs années consécutives :

VARIÉTÉS	MOYENNES DES POIDS DE L'HECTOLITRE EN kg	MOYENNES DU MITADINAGE DES GRAINS %	MOYENNES DU RENDEMENT EN SEMOULES %	MOYENNES DU GLUTEN SEC %	MOYENNES DE L'INDICE G. DE GONFLEMENT	MOYENNES DE LA FORCE « W »
3294	76,30 à 80,25	3,5 à 11,2	66 à 67	10,68 à 13,82	12 à 14	125 à 200
3413	75,80 à 80,50	1 à 16	67 à 69	11,14 à 13,58	14 à 15	110 à 175
3416	81,70 à 84,40	0,5 à 12	67,5 à 70,2	10,81 à 13,75	12 à 14,5	95 à 150
3421	79,50 à 82,30	0,4 à 15,3	66,3 à 68	10 à 15,17	13,6 à 15	102 à 189
3636	79,20 à 81,50	5 à 7	66 à 68,4	11,14 à 14,33	13,3 à 16	190 à 208

Parmi ces nouvelles variétés, les meilleures du point de vue technologique paraissent être les cinq numéros portés ci-dessus, à savoir : 3294 - 3413 - 3416 - 3421 - 3636, qui, comparativement aux autres nouveautés, donnent les plus forts rendements en semoules et possèdent les qualités les plus recherchées, telles que : aspect et vitrosité des grains, résistance au mitadinage, couleur des semoules, richesse en gluten, ténacité de la pâte, etc..

En résumé, toutes ces variétés sélectionnées, anciennes ou récentes, fournissent de beaux grains généralement vitreux et très secs (9 à 12 % d'humidité).

La plupart d'entre elles ne sont ordinairement que peu ou non mitadinées et leur poids de l'hectolitre s'élève en moyenne de 78 à 81 kg avec des pointes atteignant 83 kg et même davantage.

Les rendements en semoules, d'excellente qualité, sont fréquemment voisins de 70 %, allant de 66 à 72 % pour les types 272 - 2777 et 3225, mais seulement de 65 à 70 % pour le 1658 à cause du son un peu trop grossier que donne son grain. Ils ont même atteint, en 1958, 73 et 74 % avec certaines variétés, telles que 3369 - 3416 et 3429 en cours d'étude.

Ces semoules sont le plus souvent transparentes et de belle teinte jaune clair chez 272 et 2777 ou ambré clair chez 3225, mais un peu terne et opaque pour 1658.

Converties en farine, elles donnent un gluten riche et tenace, de belle teinte nacrée, dont le taux, largement suffisant pour les utilisateurs,

atteint en moyenne de 11 à 13 %. Quant à la tenue de la pâte, elle apparaît très satisfaisante avec des moyennes de 150 à 300 pour le W et un indice G de gonflement compris entre 13 et 18.

Mais tout cet ensemble de qualités supérieures que possèdent aujourd'hui la plupart des blés marocains, grâce aux années de labeur et d'efforts consacrées à leur amélioration, ne pourra évidemment être maintenu, conservé et, mieux encore, perfectionné, que si l'on continue d'utiliser des semences saines et de bonne pureté variétale, et de les placer dans des conditions culturales favorables.

L. Loisil,
Section Centrale de Technologie
Rabat, février 1959.

LES BLES PUNAISES ET LEUR UTILISATION INDUSTRIELLE

La question des blés punaisés et de leur utilisation industrielle n'est pas un fait nouveau. Elle a donné lieu, depuis des années, à d'assez nombreuses études dans divers pays et le Maroc a été parmi les premiers à s'en occuper dès 1931 et 1933.

On peut les résumer toutes brièvement — quant au problème soulevé — en confirmant que la présence de grains punaisés détériore rapidement et parfois profondément la valeur boulangère des blés qui en contiennent et que cette action déprimante est fonction à la fois du pourcentage des grains atteints et de ce qu'on a appelé leur « virulence », que le seul aspect du blé ne permet pas toujours de présumer et qui ne peut être évalué qu'après analyse, c'est-à-dire en déterminant, au moyen de l'appareil Chopin, l'indice de dégradation obtenu d'après la formule suivante :

$$D = \frac{W \text{ initial} - W'}{W \text{ initial}} \times 100$$

où W initial = repos de la pâte pendant 20 m. avant son essai à l'alvéographe, et W' = repos de la même pâte pendant 3 heures.

D'après R. Guillemet (1) c'est au-dessus d'une proportion de 10 % de grains punaisés que la farine devient impanifiable ; il est vrai qu'Ougrimoff (2) a trouvé qu'il suffisait de 0,9 % bien qu'à 1,5 % il déclare qu'elle n'aurait pu être panifiée sans manipulations spéciales et qu'avec des doses de 5 à 10 %, il est absolument impossible de fabriquer du pain.

Pour ma part, j'estime qu'une proportion de 0,4 à 0,5 % de grains punaisés peut quelquefois suffire pour compromettre les résultats d'une panification et c'est pourquoi l'Office des Céréales avait été conduit en 1955 (3) lors d'une importante attaque de la récolte par les punaises, à prescrire que les blés, contenant plus de 0,5 % (en nombre) de grains punaisés, devaient être isolés à la réception par les organismes stockeurs et faire l'objet d'une déclaration particulière.

Quoi qu'il en soit, il fallait de toute évidence s'attaquer résolument à ce problème, de plus en plus préoccupant, de l'utilisation rationnelle des blés punaisés, qui sont difficiles à écouler certaines années en raison

de leur importance et pour l'emploi desquels les utilisateurs se sont toujours montrés réticents.

En se plaçant sur le plan technologique, des essais d'utilisation en minoterie des blés punaisés furent entrepris en 1955 par l'Office des Céréales en liaison avec le Centre de Recherches Agronomiques.

UTILISATION EN MINOTERIE DES BLES PUNAISES

Le but recherché était de trouver un moyen mécanique susceptible de séparer, dans le grain attaqué, les parties saines des parties virulentes et de produire en quantité suffisante, pour être rentable, des semoules ou des farines panifiables.

Les essais ont été conduits simultanément en laboratoire et en minoterie industrielle.

Un travail intéressant au sujet des résultats de l'action de la punaise sur les grains de blé est l'étude faite en 1936 par J. Fleckinger, du Centre de Recherches Agronomiques de Versailles (4).

Examinant d'abord à la loupe des coupes de grains punaisés, l'auteur constate que, dans les parties saines des grains, l'albumen présente une teinte ivoirine et légèrement translucide. Une coupe tangentielle dans la tache blanchâtre de ces grains au voisinage de la piqûre présente un aspect tout différent. L'albumen est blanc, légèrement brillant comme la neige poudreuse. Cette substance est blanche et a peu de cohésion ; il arrive qu'elle s'effrite et tombe lorsqu'on secoue le grain ouvert.

A la lumière de cette étude, il parut possible de séparer mécaniquement les parties saines du grain des parties attaquées et c'est ce qui conduisit l'Office des Céréales à entreprendre une série d'essais de mouture industrielle dont l'essentiel consistait à extraire le maximum de semoules grosses et moyennes convenablement épurées et séparées des autres produits de mouture, en particulier des farines et semoules fines provenant des zones attaquées du grain de blé.

Après analyse de ces diverses catégories de produits obtenus, on a pu constater que lorsque le blé punaisé était suffisamment aduré, toute la dégradation se trouvait localisée dans la farine incomplète et les semoules fines, tandis qu'avec les grains farineux ce résultat s'avérait impossible.

Ces essais ont donc permis de démontrer que, sous certaines conditions à remplir pour leur réussite, à savoir :

— blé à grains suffisamment adurés pour donner d'abondantes semoules convertibles en farine(dans cette catégorie de blé viennent en priorité les variétés Florence x Aurore 2511 et Pusa 284),

— équipement spécial de la minoterie, qui doit être étudié en vue d'obtenir des semoules très pures, sans particules farineuses. Les surfaces de sassage doivent être, notamment, plus grandes que celles d'un moulin normalement équipé,

— nettoyage préalable rigoureux du blé mis en œuvre, afin d'éliminer par densité les grains les plus attaqués, donc les plus dangereux, qui sont aussi les plus légers, etc.,

les parties virulentes des grains de blé punaisé peuvent être mécaniquement séparées du reste de l'amande farineuse, sans que cette opération entraîne des frais excessifs de mouture. On peut même affirmer que, dans certains cas, ces frais ne se sont pas montrés supérieurs à la marge normale de mouture.

Toutefois s'il est possible, avec une technique particulière et bien adaptée, d'utiliser les blés punaisés présentant certaines caractéristiques favorables à leur mouture : a) indice de dégradation inférieur à 50 ; b) grains suffisamment cornés et vitreux, dont le W initial atteint au moins 200, il n'est cependant pas permis d'affirmer ou d'avancer que tous les blés punaisés, quels qu'ils soient, peuvent se prêter, sans restriction, à une telle utilisation.

Au cours de ces essais il s'est révélé, en effet, que le choix des blés mis en œuvre présentait une importance capitale pour la réussite de la mouture dont il est question et que, passée une certaine limite de dégradation (50), l'échec était à prévoir.

Il était, dans ces conditions, illusoire de croire à une solution aussi rapide et complète du problème, mais il n'était pas douteux que d'autres tentatives restaient à entreprendre et c'est ce qui a été fait en 1957-1958, grâce aux moyens accrus mis à la disposition des laboratoires de technologie du Centre de Recherches Agronomiques.

Cette fois, c'est à la farine même qu'on s'est attaché, ou plus exactement, aux moyens physico-chimiques susceptibles de la rendre panifiable.

L'idée d'un mélange de farine de blés tendre et dur, ayant été émise par l'un des représentants de la minoterie locale au cours d'une réunion de l'OCIC du 23 janvier 1957, des essais de mouture de laboratoire ont porté sur deux échantillons de 10 kg de grains, dont l'un de blé tendre punaisé de provenance commerciale et l'autre de blé dur non punaisé prélevé dans une coopérative.

Ces deux blés présentaient entre autres caractéristiques :

	blé tendre	*blé dur*
% de grains punaisés	6,6	0
Indice de dégradation	100	23,5 (normal)
Force W	21	149

La mouture fut conduite de manière à obtenir une farine entière extraite à un taux égal au poids de l'hectolitre du blé mis en œuvre, c'est-à-dire : taux d'extraction = 74,3 % pour le blé tendre, dont le poids de l'hectolitre atteignait 74,30 kg, et 81,9 % pour le dur, dont le poids de l'hectolitre était de 81,90 kg.

Essais de Panification

Les essais de panification à la levure de boulangerie (dose 1 % de la farine) ont porté sur trois mélanges différents effectués après mouture et composés respectivement de :

— { 25 % de farine entière de blé tendre punaisé
75 % de farine entière de blé dur non punaisé

— proportions égales de ces deux farines dans un autre mélange et, enfin :

— { 75 % de farine entière de blé tendre punaisé
25 % de farine entière de blé dur non punaisé.

Chacun de ces mélanges, dont les caractéristiques ont été préalablement déterminées, a permis de préparer des pains du type habituel de boulangerie, les uns en forme de flûte les autres en forme ronde de « Kesra ».

Les résultats obtenus avec ces mélanges de farine ont démontré, en particulier :

1° qu'aucun d'entre eux ne convient à la fabrication du pain dit « de fantaisie », auquel on peut reprocher surtout une mauvaise levée à la cuisson et les défauts bien connus que présentent la plupart des pains de blé punaisé (aspect plat et déformé, croûte terne et mie compacte).

2° que, par contre, sous forme de « Kesra », le pain s'avère nettement préférable, mieux développé, de plus bel aspect et très acceptable, les meilleurs résultats étant obtenus avec le mélange composé de 75 % de farine punaisée et 25 % de farine saine de blé dur.

D'après ces essais, il y aurait donc une question de forme du pain qui pourrait jouer en panification effectuée avec des farines de blé punaisé.

Mais cette constatation, si utile qu'elle puisse paraître, ne suffisait pas à résoudre le problème en entier et la nécessité de le reprendre méthodiquement en s'appuyant sur une base expérimentale solide s'imposait de toute évidence. C'est ce qui nous a conduit à entreprendre une nouvelle série d'essais orientés vers la recherche d'agents chimiques pouvant inhiber l'action diastasique des grains punaisés sans perturber les différents phénomènes de la panification.

On peut déduire de ces travaux que l'acidification judicieuse de la pâte au moyen de l'acide acétique dilué dans l'eau de pétrissage constitue — sinon la solution idéale et définitive — du moins un progrès notable dans l'utilisation rationnelle des blés punaisés.

En conclusion, tout cet ensemble de moyens propres à faciliter l'emploi des blés punaisés n'est qu'un palliatif. C'est en quelque sorte un recours contre un mal endémique dont le véritable et seul remède vraiment efficace réside dans la destruction des insectes [1].

L. Loisil.

BIBLIOGRAPHIE

1. — CR. Acad. des Sciences — Paris, 21 septembre 1936.

2. — Bulletin de l'Ecole française de Meuneurie — n° 54 — Paris, déc. 1936 (p. 292).

3. — Circulaire n° 4. OCIC/55-3 du 20 juin 1955.

4. — J. Fleckinger — Bulletin de l'Ecole française de Meunerie — n° 51 (juillet-août 1936).

5. — Contribution à l'utilisation des blés punaisés en panification — Bulletin de l'Ecole française de Meunerie — n° 167 — Paris (sept.-oct. 1958).

(1) Ce texte a été extrait d'une communication présentée lors de la Troisième Réunion F.A.O. d'étude des punaises des céréales (Meknès, 21-26 septembre 1959).

CONTRIBUTION A L'UTILISATION DES BLES PUNAISES EN PANIFICATION

La perte des propriétés physiques de la pâte provenant de farines punaisées serait due à des enzymes protéolytiques secrétées par la punaise lors de l'attaque du grain.

Partant de cette hypothèse, nous avons orienté nos essais vers la recherche d'agents chimiques pouvant inhiber l'action diastasique sans perturber les différents phénomènes de la panification. Les agents acidifiants ont retenu surtout notre attention. L'acidification de la pâte provoque une variation du pH, lequel est un facteur important dans le comportement des enzymes.

I. — LA FARINE PUNAISEE

De nombreuses études ont montré que le comportement d'une farine provenant de grains punaisés varie avec le pourcentage de grains atteints, ce qui est logique. Pour un même pourcentage, la virulence dépend :

— du degré de maturation du grain au moment de l'attaque ;
— de l'espèce de punaise ;
— de la nature du blé endommagé (dans le cas d'un blé de force le gluten résiste mieux à la dégradation).

La nature enzymatique des sécrétions de la punaise est admise par tous. Mais à côté des diastases protéolytiques il doit y avoir des enzymes s'attaquant aux glucides. M. Dubois et M[lle] Validzic (Bulletin de l'Ecole Française de Meunerie, N° 132) constatent que dans le grain punaisé comme dans le grain sain il n'y avait pas d'alpha-amylase, diastase qui transforme rapidement l'amidon en dextrines provoquant une altération des propriétés physiques de la pâte et empêchant la gélification de l'amidon au moment de la cuisson. Les mêmes auteurs trouvent, comme nous-mêmes, une légère augmentation de l'activité des diastases glucidiques dans le cas de la farine punaisée, laissant supposer la sécrétion par la punaise d'une diastase voisine de la bêta-amylase. L'hypothèse de la prépondérance d'enzymes protéolytiques reste la plus solide ; cependant il faut remarquer que si protéolyse il y a, celle-ci est d'un type particulier :

la dégradation des protéines ne va pas jusqu'au stade des substances chimiquement décelables comme les peptones et les acides aminés, mais à une modification interne du complexe colloïdal dont le gluten est la charpente.

II. — ACTION D'AGENTS ACIDIFIANTS SUR LES PATES PROVENANT DE FARINE PUNAISEE

Dans ces essais, l'alvéographe de Chopin sert d'appareil de mesure des propriétés mécaniques de la pâte.

1) Acide lactique.

a) Nous étudions l'action de cet acide à la dose de 0,4 cc d'acide pur pour 250 g de farine, sur une farine provenant d'un blé partiellement punaisé dont la dégradation est de 75 % en 3 h. (la dégradation est donnée par la formule $\frac{Wa - Wb \times 100}{Wa}$, où Wa = W à 20 minutes, Wb = W à 3 heures). Nous constations :

— à 3 heures, la dégradation n'est plus que de 7 % ;

— à 20 minutes, l'alvéogramme est déformé dans le sens d'une augmentation de la pression et d'une perte de l'élasticité qui est en partie retrouvée au bout de 3 heures.

b) Une farine saine dont les caractéristiques alvéographiques sont :

— à 20 minutes : W = 181 p = 81 G = 20

— à 3 heures : W = 172 p = 73 G = 20,7

est mélangée avec 4 % d'une farine provenant d'un lot de grains punaisés à 100 %. Ce mélange donne :

— à 20 minutes : W = 110 p = 64 G = 17, soit une dégradation de 38 % par rapport au W à 20 minutes de la farine saine.

— à 3 heures : W = 36 p = 38 G = 9, soit une dégradation de 80 % par rapport au W de 3 heures de la farine saine.

En ajoutant à ce mélange 0,4 cc d'acide lactique pur pour 250 g de farine, nous obtenons :

— à 20 minutes : W = 220 p = 93 G = 19

— à 3 heures : W = 152 p = 76 G = 16,6
soit seulement une dégradation de 10 % par rapport au W de 3 heures de la farine saine.

Inactivation importante de l'action diastasique par l'acide lactique.

2) Acide acétique.

La farine saine a les caractéristiques alvéographiques suivantes :

— à 20 minutes : W = 340 p = 116 G = 19,1
— à 3 heures : W = 288 p = 97 G = 19,5

Cette farine saine est mélangée avec 8 % de la farine punaisée à 100 % et donne :

— à 20 minutes : W = 137 p = 72 G = 16,8
— à 3 heures : W = 29 p = 39 G = 9

Ce mélange, additionné de 0,35 cc d'acide acétique pur pour 250 grammes de farine, donne :

— à 20 minutes : W = 347 p = 132 G = 17,4
— à 3 heures : W = 258 p = 85 G = 19,7

La dégradation à 3 heures par rapport au W à 3 heures de la farine saine n'est que de 10 % contre 90 % sans addition d'acide.

Comme pour l'acide lactique, inhibition très nette.

3) Le phosphate monocalcique (PO4) 2 CaH4.

Une farine saine dont :

— à 20 minutes : W = 138 p = 81 G = 16,2
— à 3 heures : W = 138 p = 81 G = 16
mélangée toujours avec 8 % de farine punaisée à 100 % donne à 3 heures une dégradation supérieure à 90 %.

Si nous ajoutons à ce mélange 1 gramme de (PO4) 2 CaH4 pour 250 grammes de farine, les alvéogrammes sont les suivants :

— à 20 minutes : W = 184 p = 109 G = 15,1
— à 3 heures : W = 160 p = 97 G = 14,7

L'action diastasique est bloquée comme dans le cas des 2 acides précédents.

III. — LE COMPORTEMENT DE LA PATE ET DES ENZYMES PROTEOLYTIQUES DE LA PUNAISE VIS-A-VIS DU pH

1) La pâte.

Elle est toujours préparée dans les mêmes conditions :

— pétrissage : 6 minutes.
— température : 25°.

— hydratation de 42 à 87 % par de l'eau contenant 25 g de ClNa au litre.

Le pH d'une pâte provenant d'une farine saine ou d'une farine punaisée de mouture récente est de 5,8 - 5,9. Lorsque la farine a 3 semaines à 1 mois d'âge, le pH de la pâte s'abaisse de 3 à 4/10 d'unité : acidification provoquée par une libération d'acides gras sous l'action de lipases.

Nous constatons que le milieu pâte est fortement tamponné et que ce tamponnement est d'autant plus important que l'acide servant à l'abaissement du pH est plus fort, comme le montre le tableau ci-après :

pH DE L'EAU SERVANT A CONFECTIONNER LA PATE	pH DE LA PÂTE
125 cc d'eau à 2,5 % de ClNa .... pH = 6,7	5,8
— — — — + 0,35 cc Acide lactique .... pH = 2,35	5,2
— — — — + 0,35 cc Acide acétique .... pH = 2,8	5,0
— — — — + 0,1 cc ClH .... pH = 2,3	5,6

Les constituants protidiques du complexe colloïdal, qui sont des amphotytes, n'ont pas un rôle passif vis-à-vis des ions du milieu.

Le pH influe sur les caractéristiques alvéographiques de la pâte. L'alvéogramme obtenu après un repos de 20 minutes, à la suite d'un abaissement du pH, présente une augmentation de P. La diminution du pH provoque une fixation plus grande de l'eau par le complexe colloïdal, qui se traduit par un accroissement de la ténacité de la pâte.

PÂTE APRÈS REPOS DE 20 MINUTES		PÂTE APRÈS REPOS DE 3 HEURES	
pH	P	P	pH
5,9	116	97	5,9
5,1	125	100	5,3
5,0	130	113	5,2

Mais après un repos de 3 heures la pression a diminué ; une partie de l'eau combinée et absorbée par le complexe colloïdal est libérée et dilue le milieu de la pâte. Cette libération de l'eau liée s'accompagne d'une légère remontée du pH dans le cas d'une pâte acidifiée.

Le gonflement est peu modifié par un abaissement du pH ; on

constate une légère diminution de G à 20 minutes, qui retrouve sa valeur initiale à 3 heures.

Ainsi, une acidification de la pâte à pH 5-5,1 modifie les caractéristiques alvéographiques de celle-ci après un repos de 20 minutes ; mais au bout de 3 heures elle revient aux caractéristiques d'une pâte non acidifiée.

On constate que l'acidification par l'acide lactique ou par l'acide acétique améliore la force boulangère de la farine (augmentation du W).

2) pH et farine punaisée.

Nous avons obtenu une inhibition très nette de l'action de la farine punaisée avec l'acide lactique à la dose de 0,4 cc pour 250 g de farine, l'acide acétique à la dose de 0,35 cc et le (PO4) 2 CaH4 à la dose de 1 g 5.

A ces doses les agents acidifiants ramènent le pH de la pâte de 5,9 à 5-5,1. Restait à définir si une acidification moins forte inactive la farine punaisée. Pour cela nous avons utilisé des doses croissantes d'acide acétique sur un mélange de farine saine avec 8 % de farine punaisée à 100 %.

Il apparaît qu'il faut une acidification à pH 5-5,1 pour annihiler dans la pâte l'action dégradante de la farine punaisée. L'acide acétique, provoquant à dose égale une acidité ionique supérieure, est préférable à l'acide lactique.

	pH	W	P/G
Farine témoin à 3 heures	5,9	289	1,21
— — — + 0,35 cc Acide acétique	5,0	371	1,36
— — — + 0,35 cc Acide lactique	5,1	321	1,16

	pH	DÉGRADATION À 3 H
Mélange sans acide	5,9	90 %
— + 0,1 cc Acide acétique	5,6	83 %
— + 0,2 cc Acide acétique	5,3	65 %
— + 0,35 cc Acide lactique	5,2	47 %
— + 0,35 cc Acide acétique	5,0	15 %

IV. — Le pH ET LA FERMENTATION PANAIRE

Dans la fermentation panaire nous sommes en présence de phénomènes biochimiques ; d'une part, au cours de l'amylolyse, une partie de l'amidon est transformée en maltose par la bêta-amylase de la farine ; d'autre part, les levures se développent dans le milieu pâte en utilisant comme substances énergétiques les sucres préexistants et le maltose formé, pour donner de l'alcool et du CO^2. Nous avons contrôlé cette fermentation par la mesure du CO^2 dégagé en 5 heures, à l'aide du zymotachygraphe de Chopin. Les conditions d'expérimentation étaient les suivantes :

— farine : 250 g
— eau : 140 cc
sel : 4 g 5
levure : 2 g 5
— pétrissage : 6 minutes
— fermentation : 5 h à la température de 26°.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus :

	VOL. DE CO^2 DÉGAGÉ EN 5 H	pH AVANT FERMENTATION	pH APRÈS FERMENTATION
Farine saine n° 1	1.545 cc	5,8	5,45
Farine saine n° 1 + 1 g 5 de (PO4) 2 CaH4	1.680 cc	5,25	5,00
Farine saine n° 2	1.438 cc	5,8	5,45
Farine saine n° 2 + 8 % farine punaisée ..	1.567 cc	5,8	5,45
Farine saine n° 2 + 8 % farine punaisée .. + 0,35 cc Acide acétique	1.740 cc	5,00	5,00

Nous remarquons :

1) La présence de 8 % de farine punaisée dans la farine saine provoque une augmentation du dégagement de CO^2 due à une amylolyse plus importante en raison sans doute de l'existence dans les sécrétions de la punaise d'une diastase glucidique voisine de la bêta-amylase.

2) L'acidification de la pâte, aussi bien par (PO4) 2 CaH4 que par l'acidité acétique, augmente également le dégagement de CO^2. En effet l'acidification active l'amylase puisque le pH optimum d'action de la bêta-amylase est de 4,8.

3) Le développement des levures n'est nullement gêné à pH 5.

4) L'acidification du milieu due au métabolisme levulaire est nettement freinée lorsqu'il y a une acidification préalable de la pâte.

V. — LA PANIFICATION

Ayant montré que l'abaissement du pH à 5-5,1 inactivait l'action de la farine punaisée sans perturber les propriétés mécaniques de la pâte, ni ralentir l'amylolyse et l'activité levulaire, il nous restait à étudier l'influence de l'acidification sur la panification même :

— Volume et caractères organoleptiques du pain obtenu ;
— texture de la mie ;
— aspect de la croûte.

Nous avons effectué les essais de panification à l'aide de deux farines saines témoins: la première ayant un W = 288 et la seconde un W = 138. A chaque essai, deux témoins ; le premier témoin : farine saine seule, le second témoin : farine saine + 8 % de farine punaisée. Nous utilisons par échantillon :

— farine : 250 g
— eau : 155 cc
— sel : 4 g 5
— levure : 2 g 5.

Après un pointage de 3 heures à 25°, la tourne était suivie d'un apprêt de trois quarts d'heure avant l'enfournement.

Les témoins n° 2 contenant 8 % de farine punaisée ont été à chaque essai à peine panifiables, aussi bien lorsque la farine saine était la farine de force W = 288 que dans le cas de la farine à W = 138. La pâte manque d'élasticité, elle est collante, le pain obtenu est très plat.

Bonne levée de la pâte, travail facilité dans le cas des échantillons punaisés auxquels on a ajouté : soit 0,35 cc d'acide acétique, soit 0,4 cc d'acide lactique ou 1 g 5 de phosphate monocalcique. Le volume du pain est chaque fois très voisin de celui du témoin n° 1 (farine saine seule) ; bonne texture de la mie ; l'aspect de la croûte est identique au témoin n° 5, sauf pour l'échantillon au phosphore monocalcique, qui présente une croûte plus pâle.

Pas d'odeur ni de goût particuliers dans le cas du pain au phosphate monocalcique ; odeur très nette pour l'échantillon à l'acide lactique, très faible dans le cas de l'acide acétique.

Au goût, le pain à l'acide lactique est peu agréable ; celui à l'acide acétique n'a qu'un goût faiblement acidulé rappelant un peu le pain au levain.

CONCLUSION

Nous pensons que la panification de farine provenant de blés punaisés devrait être possible par une acidification de la pâte à pH 5-5,1.

Les deux acides organiques utilisés à cet effet, à la dose de 1,5 cc d'acide pur par kilog de farine, ne doivent présenter aucune toxicité pour l'organisme humain ; ils sont d'ailleurs des constituants naturels du pain lorsque celui-ci est fabriqué au levain, où ils se forment à la suite de fermentations secondaires.

Nous préférons l'acide acétique, qui laisse un goût à peine décelable dans le pain ; avec l'acide lactique, le pain a un goût qui serait peu apprécié du consommateur.

L'intérêt du phosphate monocalcique serait d'être utilisé au stade meunerie, en mélange à la farine à la dose de 600 g pour 100 kilos de farine. Ce n'est pas un sel toxique ; il est utilisé dans certains pays comme améliorant de la panification. Le supplément de Ca qu'il apporte peut présenter un intérêt du point de vue physiologique, à condition d'être assimilable.

L. Loisil et M. le Moal

BIBLIOGRAPHIE

M. Dubois et Mlle Validzic : *L'apport d'un complexe enzymatique dans les grains punaisés.* Bulletin des Anciens Elèves de l'Ecole Française de Meunerie, n° 132, novembre-décembre 1952.

M. Zoubovsky : *Essais sur la recherche de palliatifs en vue de l'amélioration des farines punaisées.* Bulletin des Anciens Elèves de l'Ecole Française de Meunerie, n° 146, mars-avril 1955.

G. Lejeune : *Une étude du blé punaisé.* C. R. hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences. Tome 241, n° 14, p. 902, 3 octobre 1955.

F. Pulido Cuchi et A. Quintana Mari : *Los mejorantes quimicos en la industria harino-panadera.* Barcelona, 1956.

Kretovich : *Biochemistry of the damage to grain by the wheat bug.* Chemistry, janvier 1944.

RAPPORT SUR DES ESSAIS DE CONSERVATION D'OREILLONS D'ABRICOTS AU NATUREL DURANT LA CAMPAGNE 1959

La production des oreillons d'abricots au naturel, conditionnée dans des boîtes de fer blanc de 2,5 l, est écoulée en majeure partie auprès des confiseurs et pâtissiers européens ; clientèle exigeante sur l'aspect et la fermeté des oreillons ; les qualités de goût et de parfum ont une importance moindre.

Le conserveur s'attache donc tout particulièrement à l'aspect et à la fermeté. Il ne traite que des fruits peu mûrs et corrige l'excès ou le défaut de fermeté des fruits en agissant sur les temps de préchauffage et de pasteurisation ; c'est en ceci que réside l'expérience et le savoir faire d'un chef de fabrication.

En début de campagne, avec des fruits verts ou tournants, il y a peu de difficulté. On peut sans dommage prolonger le temps de pasteurisation. Les fruits ont une bonne présentation. Mais, exagérément verts, ils ne pourront pas être « rattrapés ». On obtient des oreillons de coloration pâle, craquant sous la dent, et vraiment trop insipides. Il y a une limite inférieure de maturité.

Dès que l'on a affaire à des fruits plus mûrs, le temps de pasteurisation doit être choisi de façon à ne pas nuire à l'aspect du fruit. Il y a une limite supérieure du temps de pasteurisation, variable avec la maturité.

Mais il y a aussi une limite inférieure. Une pasteurisation peut être réussie sans pour cela que les phénolases, enzymes qui catalysent l'oxydation et le brunissement des fruits au contact de l'air, soient inactivées.

Dans cette étude nous avons cherché à déterminer, en nous plaçant dans les conditions de l'industrie, les temps optimum de pasteurisation en fonction de la maturité des abricots.

*
* *

DEFINITION DE LA MATURITE DES ABRICOTS

La maturité est une étape de la vie du fruit, état complexe à définir. Il a été nécessaire, pour y voir clair, de simplifier et donc de s'accommoder d'une certaine inexactitude. Les tests suivants ont été proposés comme outils de travail, sans prétendre à une représentation très fidèle de la réalité.

La couleur. — Utilisée qualitativement depuis toujours, la couleur de la peau du fruit peut être mesurée et chiffrée au moyen du comparateur à disques tournants, appareil décrit dans les ouvrages cités — ROZE constructeur.

Deux disques ont été utilisés dont les couleurs furent choisies par A. PATRON :

— disque jaune : Jaune de Cadmium citron de A. DROUANT au sulfure de cadmium,

— disque rouge : Rouge de Cadmium de LEFRANC « M » au sélénio-sulfure de cadmium.

La couleur définie par le rapport $\frac{\text{rouge}}{\text{jaune}}$

La dureté. — On mesure la fermeté du fruit au moyen d'un pénétromètre type Bellevue, déjà décrit, muni d'un embout de 3,19 mm de ϕ et de 7,9 mm de long. La section de cet embout est de 8 mm^2.

Une force de 1 kg appliquée sur l'embout amène l'échelle mobile de l'appareil à la graduation 100.

La dureté est mesurée en trois points du diamètre du fruit après avoir enlevé la peau au scalpel et l'on retient la moyenne des trois mesures.

Ce test est particulièrement intéressant pour l'objet de notre étude.

Le rapport $\frac{\textit{extrait sec soluble}}{\textit{acidité}}$. — Ce test chimique, utilisé couramment, renseigne sur le goût du fruit.

L'extrait sec soluble est mesuré au réfractomètre sur une goutte du jus du fruit broyé.

L'acidité est dosée à la soude $\frac{N}{10}$ en présence de phénolphtaléine sur 5 g de fruit broyé, dilué dans 100 cm^3 d'eau. Agitation 5 minutes sur agitateur magnétique.

LES ESSAIS D'APPERTISATION

ESSAI I

Variété : Canino, provenance de Marrakech, sans classification de maturité.

Fruits tenus, après le voyage par route, neuf jours en chambre froide et une nuit à température ambiante.

Sur l'ensemble du lot 30 fruits sont pris au hasard pour les déterminations d'indices de maturité.

Mise en boîte. Les fruits sont coupés en deux, le noyau extrait et les oreillons emballés dans des boîtes de 2,5 l suivant la technique industrielle.

Jutage. On utilise l'eau de la ville, chauffée à 90°. L'équilibre de température tend à s'établir à 40°, mais pratiquement la pulpe des fruits reste en deçà de cette température et l'eau de jutage au delà.

Préchauffage. La boîte est plongée sans couvercle dans un bain à 85°, le niveau de l'eau arrivant à 1 cm du bord de la boîte. Ceci pendant 5 minutes. La température du jus dans la boîte atteint 68-70°.

Pasteurisation. Les boîtes serties sont plongées dans de l'eau chauffée à ébullition par de la vapeur.

	Pasteurisation	Température atteinte par la pulpe dans la boîte
Essai I α	4 minutes	81°
I β	7 minutes	87°
I γ	10 minutes	91°

Le lendemain de l'essai, une boîte est ouverte dans chaque série et examinée :

N° DE L'ESSAI	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DE LA PULPE	EXTRAIT SEC DU JUS	ACIDITÉ DE LA PULPE	ACIDITÉ DU JUS	DURETÉ DE LA PULPE
					meq %	meq %	
I α	1 kg 440	0 kg 670	9,10 %	8,7 %	19,3	19,2	0,87
I β	1 kg 425	0 kg 770	8,70 %	8,3 %	19,4	19,4	0,54
I γ	1 kg 405	0 kg 720	8,80 %	8,4 %	19,2	18,6	0,38

Pour les fruits cuits, la dureté est mesurée avec un pénétromètre dont l'embout fait 7,9 mm de diamètre. Le chiffre obtenu n'est donc pas comparable avec celui que l'on obtient pour les fruits frais.

Aspect des fruits :

I α : Belle couleur, bonne tenue, un peu trop fermes, brunissement à l'air.
I β : Belle couleur, fermeté correcte ; pour de nombreux fruits : peau ridée, se défaisant par endroits ; pas de brunissement.

I γ : Belle couleur, manque de fermeté, mauvaise tenue, peau ridée et défaite pour de nombreux fruits.

On remarquera qu'il y a équilibre chimique entre les fruits et l'eau de jutage dès le lendemain de la fabrication.

On remarquera aussi que le temps de pasteurisation agit de façon très nette sur la fermeté du produit.

Essai II

Variété : De Anton. Provenance de Marrakech, classés en trois catégories: peu mûrs, tournants et mûrs.

La technique de fabrication est identique à celle de l'essai I.

Nous avons fait varier les temps de préchauffage et de pasteurisation.

Maturité	N°	Préchauffage	Pasteurisation
Fruits verts	II a α	3 minutes	4 minutes
	II a β	3 »	6 »
	II a γ	5 »	4 »
	II a δ	5 »	6 »
Fruits tournants	II b α	3 minutes	4 minutes
	II b β	3 »	6 »
	II b γ	5 »	4 »
	II b δ	5 »	6 »
Fruits mûrs	II c α	3 »	4 »
	II c β	3 »	6 »
	II c γ	5 »	4 »
	II c δ	5 »	6 »

La maturité des fruits. Un échantillon de 30 fruits a été pris dans chaque lot classé qualitativement d'après sa couleur. Les tests de maturité ont été établis par fruit.

Examen des boîtes le lendemain de la fabrication. (Voir tableaux).

FRUITS VERTS

N°	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DES FRUITS	EXTRAIT SEC DES JUS	ACIDITÉ DU FRUITS	ACIDITÉ DU JUS	DURETÉ
					meq %	meq %	
II a α	1,405 kg	0,720 kg	9,5 %	9,2 %	18,0	18,9	0,57
II a β	1,600 kg	0,430 kg	10,7 %	10,2 %	21,0	23,2	0,72
II a γ	1,465 kg	0,660 kg	8,3 %	9,2 %	18,5	18,8	0,72
II a δ	1,495 kg	0,730 kg	8,2 %	8,8 %	18,2	20,0	0,71

FRUITS TOURNANTS

N°	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DES FRUITS	EXTRAIT SEC DU JUS	ACIDITÉ DES FRUITS	ACIDITÉ DU JUS	DURETÉ
					meq %	meq %	
II b α	1,400 kg	1,715 kg	9,4 %	9,2 %	17,2	18,1	0,51
II b β	1,435 kg	0,680 kg	9,1 %	9,1 %	17,5	18,9	0,51
II b γ	1,355 kg	0,740 kg	8,9 %	8,9 %	16,5	17,8	0,55
II b δ	1,460 kg	0,680 kg	8,9 %	8,1 %	17,4	18,1	0,53

FRUITS MURS

N°	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DES FRUITS	EXTRAIT SEC DU JUS	ACIDITÉ DU FRUIT	ACIDITÉ DU JUS	DURETÉ
					meq %	meq %	
II c α	1.460 kg	0,660 kg	10,35 %	9,60 %	17,1	18,9	0,38
II c β	1,395 kg	0,665 kg	9,07 %	9,70 %	16,0	16,7	0,36
II c γ	1.475 kg	0,650 kg	9,97 %	10,3 %	16,6	18,1	0,25
II c δ	1,450 kg	0,645 kg	8,12 %	9,9 %	16,8	19,1	0,27

Observations :

Pour tous les essais et toutes les maturités, nous observons un brunissement plus ou moins sensible, mais d'autant plus faible que le temps de préchauffage et de pasteurisation a été plus long. Le brunissement est à peine perceptible pour les essais δ.

Tous les fruits ont une excellente tenue. Les fruits verts ont une fermeté exagérée pour un produit de qualité. Leur maturité est inférieure à la limite tolérable.

On n'observe pas, comme dans l'essai précédent, un abaissement de la fermeté avec la température de pasteurisation, sauf pour les fruits mûrs.

On peut donc supposer qu'un fruit vert n'est pas attendri à moins de 6 minutes de pasteurisation.

La dureté de l'essai II a α paraît aberrante.

Une durée de préchauffage de 3 minutes est insuffisante.

Essai III

Variété : Canino, provenance d'Aïn Taoujdat. Classés en 2 catégories : tournants et mûrs.

Fruits reçus en assez mauvais état. Nombre de fruits ont reçu des chocs.

Maturité. Les fruits ont été classés en deux maturités. Un lot de 30 fruits pour chaque variété a été analysé fruit par fruit pour établir les tests de maturité.

Fabrication. (Même technique de fabrication que pour les essais précédents.)

Maturité	N°	Préchauffage	Pasteurisation
Tournants	III a α	3 minutes	6 minutes
	III a β	3 »	8 »
	III a γ	5 »	6 »
	III a δ	5 »	8 »
Mûrs	III b α	3 minutes	6 minutes
	III b β	3 »	8 »
	III b γ	5 »	6 »
	III b δ	5 »	8 »

Examen de fabrication, le lendemain (voir tableaux).

TEMPERATURES MESUREES

dans la pulpe des fruits au cours de la fabrication de l'Essai III

N°	PRECHAUFFAGE		PASTEURISATION	
	TOURNANTS	MURS	TOURNANTS	MURS
III a b α	55-60°	55-60°	79°	74,5°
III a b β	55-60°	55-60°	88°	85°
III a b γ	68-72°	68-72°	82°	80°
III a b δ	68-72°	68-72°	80°	78°

On remarquera que la chaleur pénètre plus lentement les fruits mûrs que les fruits tournants.

D'autre part, les essais δ ne seront pas concluants car une faute s'est produite lors de la pasteurisation et les boîtes n'ont certainement pas été maintenues 8 minutes à 100°.

Ceci étant la dernière fabrication, nous supposons que la vanne d'admission de vapeur fut fermée prématurément.

FRUITS TOURNANTS

N°	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DES FRUITS	EXTRAIT SEC DU JUS	ACIDITÉ DU FRUIT	ACIDITÉ DU JUS	DURETÉ
III a α	1,490 kg	0,610 kg	8,90	9,2	19,5	19,95	41
III a β	1,530 kg	0,590 kg	8,65	9,6	19,5	19,70	41
III a γ	1,510 kg	0,605 kg	9,20	9,0	18,9	20,50	47
III a δ	1,530 kg	0,560 kg	10,20	9,0	19,6	21,0	63

FRUITS MURS

Nº	POIDS ÉGOUTTÉ	POIDS DE JUS	EXTRAIT SEC DU FRUIT	EXTRAIT SEC DU JUS	ACIDITÉ DU FRUIT	EXTRAIT DU JUS	DURETÉ
III b α	1,580 kg	0,590 kg	10,6	9,4	19,4	20,9	54
III b β	1,580 kg	0,525 kg	10,6	10,0	19,4	20,5	39
III b γ	1,585 kg	0,525 kg	10,4	9,8	19,8	20,3	54
III b δ	1,585 kg	0,530 kg	10,2	9,8	19,4	20,0	32

Observations :

Fermeté. Les fruits tournants ont une belle présentation. La fermeté ne semble pas diminuée par les temps de pasteurisation, ce qui confirmerait les observations précédentes sur fruits verts et tournants.

Les fruits mûrs ont une présentation moins homogène. Quelques fruits sont fripés (en β, γ, δ).

Brunissement. Tous les fruits choqués présentent des taches brunes à l'endroit du choc.

Les essais α brunissent légèrement à la longue.

Discussion des résultats

Nous avons chiffré la maturité des abricots en utilisant les tests couleur, dureté, goût. Il conviendrait, avant de les utiliser, d'établir le rapport qui existe logiquement entre eux et sans lequel ils n'ont pas de signification.

Dans ce but nous avons testé les fruits un à un ; à partir des chiffres obtenus l'analyse statistique permettra d'établir les corrélations et leur degré de signification. Nous proposons ce travail, pour lequel nous ne sommes pas outillé, au centre de statistiques de l'I.F.A.C.

Nous avons simplement, pour chaque lot, calculé les moyennes des tests. Il apparaît, après examen de ces moyennes, qu'il sera peut-être possible d'établir ces corrélations pour des lots de fruits de même provenance, mais pas dans le cas contraire.

Il faudra se résigner à une certaine incertitude dans la détermination de la maturité, dont les limites seront données par l'analyse statistique.

Pour les besoins de notre étude nous choisirons pour chiffrer la maturité le test de coloration, qui a au moins le mérite d'être le plus éprouvé qualitativement.

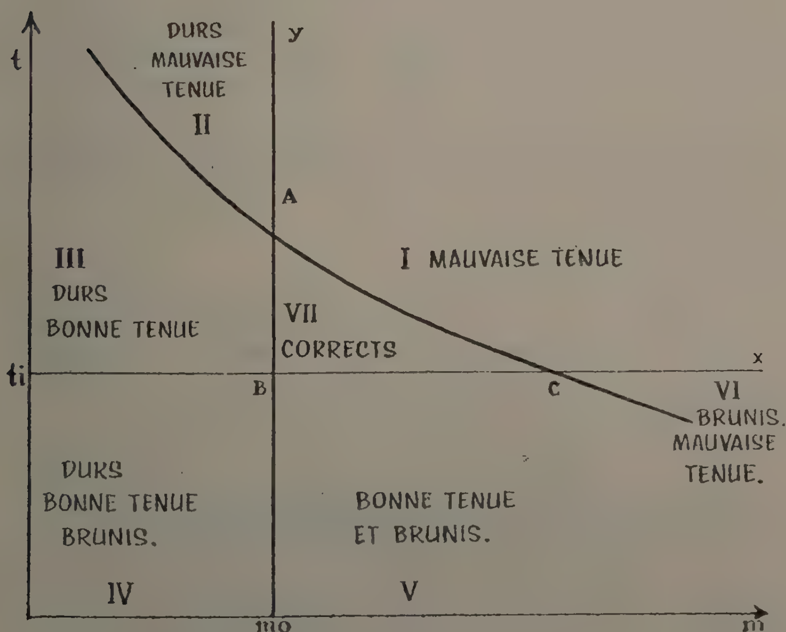
Nous avons réalisé nos essais pour étudier l'influence de la maturité sur les temps optimum de pasteurisation.

Essayons de tracer le graphique t f(m) : temps de pasteurisation en fonction de la maturité.

Si nous portons la maturité (m) en abscisse et le temps de pasteurisation (t) en ordonnée, t f(m) sera une courbe de pente négative que nous traçons hypothétiquement. Elle séparera le plan en deux régions : celle des fruits exagérément pasteurisés, de mauvaise tenue, mous et défaits et celle des fruits corrects.

Si ti est le temps minimum d'inactivation des phénolases, traçons la droite (ti, x) parallèle aux abscisses. Si mo est la maturité minimum acceptable, traçons la droite (mo y) parallèle aux ordonnées.

Ces droites se coupent en B et coupent respectivement t f(m) en A et en C.



On délimite ainsi sept régions dans le plan, correspondant aux sept éventualités qui peuvent survenir lors de la fabrication des oreillons.

I. Fruits de mauvaise tenue, mous et défaits.
II. Fruits durs et de mauvaise tenue.
III. Fruits durs et de bonne tenue.
IV. Fruits durs, de bonne tenue et brunis.
V. Fruits de bonne tenue et brunis.
VI. Fruits de mauvaise tenue et brunis.
VII. Fruits de bonne tenue.

A l'intérieur du triangle ABC se trouvent réunies les conditions optimum de fabrication.

Il va sans dire que ce graphique n'est qu'une vue de l'esprit et doit être considéré uniquement comme un instrument de travail.

Il sera facile de tracer la droite ti x ; beaucoup plus délicate se révèle la droite mo y, et nous devrons nous contenter d'une bande. Mais toute la difficulté réside dans le tracé de la courbe AC.

La résistance de la texture des fruits à la pasteurisation n'a aucune raison d'être constante. Elle peut varier suivant le terroir, le climat, l'état des fruits à la livraison. A. PATRON a rapporté, dans une publication citée ci-après, l'irrégularité des résultats d'une année à l'autre.

De sorte que la courbe AC sera en pratique une bande de probabilités en dessous de laquelle les fruits auront de grandes chances d'être corrects, et au-dessus d'être inacceptables.

Détermination de ti x

L'examen de nos essais nous montre que pour des fruits traités dans les conditions industrielles : boîtes de 2,5 l, jutage à 90°, préchauffage 5 minutes à 85°, ti = 6 minutes paraît être un minimum.

Détermination de mo y

Nous ne répéterons pas ici ce que nous avons déjà écrit sur la définition de la maturité. Si nous nous en tenons simplement au test de coloration, il semble que le rapport $\frac{\text{rouge}}{\text{jaune}} = 1{,}10$ représente le minimum tolérable.

Courbe t f(m)

Le nombre de nos essais fut insuffisant pour tracer cette courbe, ou plutôt cette bande de probabilités, pour parler avec plus de prudence.

Si nous situons nos essais sur le graphique, en prenant le test de coloration comme indice de maturité, nous aurons les points suivants :

×	Essais	I
O		II
[]		III

Situons la bande t f(m) d'après les résultats de ces essais. Cette bande coupe B x en C_1 C_2 :

C_1 m = 1,57
C_2 m = 1,84

et B y en A_1 A_2 :

A_1 t = 7,4
A_2 t = 8,4.

Si nous avons A et C, moyennes arithmétiques respectives de A_1 et A_2 et de C_1 et C_2, nous délimitons le triangle ABC :

A { t = 8,25 ; m = 1,2 }

B { t = 6 ; m = 1,1 }

C { t = 6 ; m = 1,70 }

⁂

CONCLUSION

L'appertisation des oreillons d'abricot au naturel est une opération délicate à codifier par suite des variations nécessaires du temps de pasteurisation en fonction du stade de maturité des fruits.

Afin de définir la maturité, divers tests ont été essayés et un choix définitif sera porté après analyse statistique des résultats.

En nous plaçant dans les conditions industrielles, nous avons réalisé quelques essais de fabrication qui nous ont permis de situer les limites de

maturité des fruits à traiter et les limites des temps de pasteurisation en fonction de ces maturités.

Les résultats, trop peu nombreux, ont été extrapolés par une méthode graphique.

Il sera nécessaire de poursuivre ces études sur plusieurs campagnes pour vérifier les résultats ainsi obtenus, qu'il convient de considérer actuellement avec beaucoup de prudence.

Aïn-es-Sebâa, le 7 juillet 1959

Raymond HUET
Laboratoire I.F.A.C. de Technologie des Fruits et Légumes
Aïn-es-Sebâa
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement



BIBLIOGRAPHIE

D'ERSU Ph. & H. SWINZOW. — Evolution des abricots Canino au verger et en chambres froides et aptitudes de ces fruits à la préparation des conserves appertisées durant la campagne 1954 au Maroc. *Fruits* 1955, 10, 469-481.

PATRON A., H. SWINZOW, F. MICHEL. — Etudes sur la maturation de l'abricot (variété Canino) au Maroc en vue de la mise en conserve. Annales de Technologie, déc. 1955.

PATRON A. — L'appertisation des oreillons d'abricots au naturel. *Fruits* 1956, 11, 153-161.

PATRON A., H. SWINZOW. — Etudes complémentaires sur la maturation des abricots Canino effectuées en 1956. Fruits, 1957, 12, 7, 314.

— Rapport TM 137/RH. Visite des usines de Marrakech traitant les oreillons d'abricots au naturel. 2 juin 1959.

PATRON A., H. SWINZOW. — Influence de l'irrigation sur la composition chimique et l'appertisation des abricots Canino. Fruits, 1956, 11, 9, 387.

ANNEXES

Essai I

Abricots Canino, provenance de Marrakech, sans classification de maturité.

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	13,40	21,50	0,62	0,86	4,6	1,17
2	12,9	17,5	0,60	0,45	4,3	1,32
3	10,6	22,7	0,52	0,49	4,5	1,22
4	11,9	20,6	0,58	0,67	4,3	1,32
5	11,8	28,8	0,78	0,54	4,2	1,38
6	12,0	22,1	0,57	0,59	4,3	1,32
7	11,1	31	0,38	0,43	4,1	1,43
8	12,7	28,9	0,51	0,43	3,8	1,63
9	11,9	18,70	0,67	0,85	5,6	0,78
10	14,8	22,70	0,51	0,87	4,8	1,08
11	12,7	22,70	0,62	0,52	3,8	1,63
12	11,7	27,8	0,48	0,46	4,1	1,43
13	14,1	29,3	0,48	0,92	5,4	0,85
14	13,1	26,7	0,44	0,55	4,6	1,17
15	14,2	21,9	0,66	0,80	4,5	1,22
16	11,9	20,7	0,55	0,73	4,2	1,38
17	14,6	24,8	0,50	0,84	5,2	0,92
18	11,5	23,6	0,61	0,69	4,3	1,32
19	12,5	21,8	0,53	0,57	4,3	1,32
20	14,6	24,5	0,52	0,73	4,5	1,22
21	11,2	24	0,49	0,43	5,7	0,75
22	12,9	22,8	0,54	1,13	4,4	1,27
23	11,9	20,6	0,55	0,52	3,9	1,56
24	12,4	21,8	0,45	0,68	4,1	1,43
25	11,5	20,7	0,66	0,64	4,2	1,38
26	12,7	23,9	0,52	0,71	4,4	1,27
27	13,8	22,7	0,54	0,60	4,1	1,43
28	12,6			0,45	3,6	1,77
29	12,9			1,00	4,8	1,08
30				0,85	5,3	0,88
M	12,48	23,48	0,55	0,66	4,46	1,26

Essai II

INDICE DE MATURITE — FRUITS MURS

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	15,40	19,60	0,78	31,6	3,5	1,85
2	10,60	17,60	0,60	45,3	4,5	1,22
3	14,30	18,60	0,76	53,3	3,8	1,63
4	13,1	19,60	0,66	53,3	4,5	1,22
5	13,0	19,20	0,67	51,6	4,1	1,43
6	16,9	26,00	0,65	25,3	3,7	1,70
7	14,6	23,60	0,62	49,1	4,5	1,22
8	13,6	18,80	0,72	32,6	3,8	1,63
9	12,7	15,00	0,84	35,3	3,9	1,56
10	12,6	22,20	0,56	59,3	4,6	1,17
11	12,6	18,80	0,68	50,6	4,1	1,43
12	12,5	19,00	0,65	66,6	4,8	1,08
13	13,4	17,70	0,90	46,3	3,7	1,70
14	14,0	22,20	0,63	45,0	3,7	1,70
15	14,9	19,0	0,81	51,0	3,7	1,70
16	14,40	20,80	0,69	48,0	4,1	1,43
17	14,0	15,80	0,88	56,6	3,9	1,56
18	15,0	17,80	0,84	59,6	4,1	1,43
19	13,2	17,70	0,75	63,3	3,8	1,63
20	14,6	13,80	1,00	56,6	4,1	1,43
21	12,9	16,0	0,80	41,6	4,1	1,43
22	13,1	13,50	0,97	49,3	4,1	1,43
23	10,9	12,70	0,85	49,0	5,0	1,00
24	11,1	16,50	0,67	52,0	4,8	1,08
25	14,3	17,40	0,82	38,6	3,5	1,85
26	10,9	13,70	0,79	42,6	4,2	1,38
27				53,3	3,9	1,56
28				52,0	4,5	1,22
29				68,6	4,1	1,43
30				42,0	3,5	1,85
M	13,4	18,2	0,75	42,97	4,08	1,46

Essai II

FRUITS MOYENS

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	12,00	19,30	0,62	32,0	3,8	1,63
2	11,60	15,80	0,73	51,6	3,9	1,56
3	11,40	17,00	0,71	68,6	5,4	0,85
4	12,20	21,50	0,56	54,0	4,4	1,27
5	12,80	17,50	0.73	44,6	4,1	1,43
6	13,40	14,40	0,93	49,3	4,9	1,04
7	12,90	16,60	0,77	38,0	4,1	1,43
8	12,10	15,60	0,77	49,0	4,8	1,08
9	12,90	17,60	0,73	52,6	4,1	1,43
10	12,40	16,30	0,76	54,6	5,5	0,81
11	14,70	20,60	0,71	59,6	4,8	1,08
12	14,80	20,00	0,74	36,0	3,8	1,63
13	15,90	22,40	0,69	61,5	4,5	1,22
14	13,40	16,20	0,82	56,6	4,7	1,12
15	11,90	21,00	0,56	67,3	4,5	1,22
16	11,65	17,40	0,66	55,0	4,4	1,04
17	11,90	13,40	0,88	52,0	5,1	0,96
18	12,90	20,00	0,64	51,6	4,1	1,43
19	12,40	18,40	0,72	54,6	4,2	1,38
20	11,20	19,20	0,58	82,3	4,4	1,27
21	12,80	19,00	0,67	53,3	4,8	1,08
22	11,80	15,40	0,76	57,3	4,4	1,27
23	15,00	22,50	0,67	56,3	4,1	1,43
24	13,20	20,10	0,65	36,3	3,8	1,63
25	14,10	21,20	0,66	58,3	4,4	1,27
26	14,60	17,80	0,82	43,3	4,1	1,47
27	12,00	18,10	0,66	55,0	4,5	1,22
28	12,20	18,50	0,65	67,0	5,4	0,85
29	13,60	19,70	0,68	57,3	4,4	1,27
30	12,80	20,4	0,62	60,6	4,4	1,27
M	12,91	18,45	0,70	52,53	4,5	1,25

Essai II

FRUITS VERTS

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	11,0	19,00	0,57	43,3	4,9	1,04
2	13,1	19,50	0,67	40	4,7	1,12
3	13,70	25,10	0,54	57	4,6	1,17
4	13,70	25,50	0,53	45	4,4	1,27
5	10,70	20,20	0,52	70	6,1	0,63
6	10,1	18,00	0,50	55	5,4	0,85
7	11,70	23,10	0,43	68,6	6,1	0,63
8	10,50	24,00	0,56	74,3	5,4	0,85
9	11,50	20,40	0,65	66	5,3	0,88
10	12,70	19,30	0,73	57,3	4,8	1,08
11	12,90	17,60	0,56	34	4,3	1,32
12	11,40	20,10	0,54	50,3	4,2	1,38
13	11,50	21,00	0,54	43,3	4,8	1,08
14	14,10	26,00	0,58	50,6	5,1	0,96
15	12,70	21,80	0,56	71	4,2	1,38
16	12,10	21,20	0,65	56,6	5,5	0,81
17	14,40	17,50	0,59	53,3	4,8	1,08
18	11,30	18,40	0,63	70	6,1	0,63
19	11,00	17,40	0,60	63,3	5,4	0,85
20	13,50	22,20	0,61	76	4,9	1,04
21	13,90	22,70	0,65	86,6	6,1	0,63
22	12,60	19,20	0,54	55,6	4,4	1,27
23	11,00	20,30	0,61	73,3	5,5	0,81
24	11,90	19,30	0,71	59,6	5,2	0,92
25	14,70	20,60	0,75	58,3	5,0	1,00
26	12,90	17,00	0,62	46	4,8	1,08
27	10,40	16,30	0,62	63,3	5,7	0,75
28	11,90	19,50	0,61	67	5,4	0,85
29	12,1	18,80	0,64	61,6	4,9	1,04
30	12,60	16,30	0,75	56,3	4,5	1,22
M	12,16	20,10	0,59	0,60	5,08	0,987

Essai III

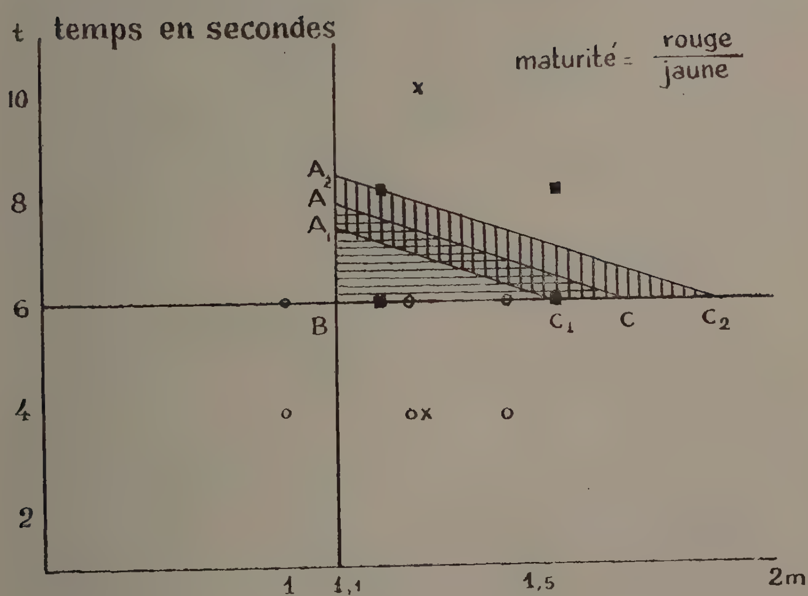
FRUITS MURS

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	15,40	19,60	0,78	0,72	3,1	2,22
2	12,60	20,80	0,60	0,83	3,1	2,22
3	11,20	19,70	0,57	0,93	4,4	1,27
4	14,00	20,70	0,67	1,00	3,5	1,85
5	14,80	15,90	0,93	0,71	3,6	1,77
6	13,20	13,60	0,97	0,41	3,1	2,22
7	15,00	14,50	1,03	0,52	4,3	1,32
8	12,80	11,20	1,14	0,47	4,9	1,04
9	12,60	19,70	0,64	0,61	4,2	1,38
10	13,70	13,30	1,03	0,48	4,6	1,17
11	18,00	13,50	1,33	0,38	3,4	1,93
12	14,00	12,90	1,08	0,27	3,7	1,70
13	13,60	23,00	0,59	1,18	4,0	1,50
14	12,90	13,10	0,98	0,67	4,2	1,38
15	11,65	20,10	0,58	0,83	4,9	1,04
16	14,40	23,50	0,61	1,21	4,2	1,38
17	13,90	16,50	0,84	1,40	4,7	1,12
18	13,90	24,30	0,57	0,81	4,0	1,50
19	15,40	12,10	1,27	0,37	3,1	2,22
20	12,15	12,80	0,95	0,33	3,9	1,56
21	15,65	10,90	1,43	0,16	3,9	1,56
22	14,40	13,40	1,07	0,36	4,4	1,27
23	14,15	10,80	1,31	0,25	3,8	1,63
24	13,40	20,50	0,65	0,44	3,8	1,63
25	13,15	11,30	1,16	0,60	3,8	1,63
26	13,65	11,40	1,20	0,30	4,1	1,43
27	12,15	18,80	0,65	0,82	4,2	1,38
28	12,15	12,10	1,00	0,55	3,8	1,63
29	15,90	13,20	1,20	0,49	3,9	1,56
30						
M	13,78	15,96	0,92	0,59	3,95	1,57

Essai III

FRUITS TOURNANTS

N°	EXTRAIT SEC	ACIDITÉ	EXTRAIT SEC / ACIDITÉ	DURETÉ	JAUNE	ROUGE / JAUNE
1	12,50	26,00	0,48	0,92	4,4	1,27
2	15,70	27,00	0,58	0,77	3,9	1,56
3	13,00	23,60	0,55	1,30	4,9	1,04
4	13,20	23,50	0,56	1,05	4,4	1,27
5	12,80	21,60	0,59	1,40	4,6	1,17
6	13,00	13,70	0,94	0,77	4,6	1,17
7	13,0	14,90	0,55	0,95	3,8	1,63
8	11,50	26,80	0,42	1,06	4,5	1,22
9	11,40	24,20	0,47	1,10	4,5	1,22
10	12,90	22,70	0,56	1,00	4,1	1,43
11	12,80	24,60	0,52	0,90	4,6	1,17
12	14,20	29,10	0,48	1,25	4,7	1,12
13	11,90	23,00	0,51	0,90	4,5	1,22
14	13,10	26,30	0,49	1,05	4,7	1,12
15	11,40	20,60	0,55	1,06	4,8	1,08
16	13,10	25,70	0,50	1,13	4,4	1,27
17	12,80	21,80	0,58	1,0	4,5	1,22
18	12,40	14,00	0,88	0,51	4,6	1,17
19	14,00	22,60	0,62	0,88	4,3	1,32
20	11,70	22,70	0,51	1,11	5,6	0,78
21	11,50	21,10	0,54	1,05	4,8	1,08
22	11,40	21,10	0,54	1,08	4,8	1,08
23	16,2	22,80	0,71	1,06	4,2	1,38
24	13,6	22,80	0,59	1,15	3,9	1,56
25	14,4	20,11	0,71	0,74	4,9	1,04
26	11,3	16,90	0,67	0,96	4,5	1,22
27	16,2	23,60	0,68	0,91	4,4	1,27
28	13,0	22,40	0,58	1,10	5,5	0,81
29	14,00	25,20	0,55	0,76	4,3	1,32
30	12,00	20,80	0,57	0,81	4,6	1,17
M	12,69	22,70	0,56	0,99	4,54	1,21


t temps en secondes
maturité = rouge / jaune
10
8
6
4
2
A_2
A
A_1
B
C_1
C
C_2
1
1,1
1,5
2m

SUR QUELQUES METHODES DE DOSAGE DES FLAVANONES

Il existe de nombreuses méthodes de dosage des flavonoïdes et, pour les besoins de nos recherches, nous avons comparé entre elles les plus éprouvées, s'appliquant au dosage des flavanones des Citrus : hespéridine et naringine :

— la méthode pondérale des SUNKIST GROWERS,

— la méthode colorimétrique de DAVIS,

— la méthode colorimétrique basée sur la réaction de la cyanidine de PARIS & CORNILLEAU.



EXPOSE DES METHODES

Nous décrirons ici le principe des méthodes, la technique exacte étant reléguée en appendice.

La méthode pondérale des Sunkist Growers

Un échantillon d'hespéridine à titrer est dissous dans l'alcool méthylique sodique. Après filtration on neutralise à l'acide chlorhydrique, dont on élimine l'excès avec de la soude. L'excès de soude est ensuite neutralisé avec quelques gouttes d'acide acétique.

On évapore à sec la solution et, après lavage à l'eau et séchage, on pèse le résidu.

Cette méthode ne s'applique pas à la naringine, trop hydrosoluble.

La méthode colorimétrique de Davis

Les flavonoïdes en solution alcaline donnent naissance à une coloration jaune, stabilisée en présence de glycol. Le diéthylène-glycol a donné les meilleurs résultats.

L'intensité de la coloration suit la loi de LAMBERT-BEER, avec l'hespéridine et la naringine.

La méthode de Paris & Cornilleau

Les flavanones sont réduites en anthocyanes par l'hydrogène naissant provenant de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le magnésium.

Dans certaines limites de concentration, 0,2 à 1 pour mille, la coloration rose violette obtenue obéit à la loi de LAMBERT-BEER.

***

Application au dosage de l'Hespéridine

Nous avons utilisé, comme produit de référence, de l'hespéridine purifiée du commerce (1) et l'hespéridine résultant du dosage pondéral, purifiée dans notre laboratoire :

Le dosage colorimétrique DAVIS a été réalisé sur des solutions de concentration croissante, de 0 à 300 mg pour cent centimètres cubes.

Le dosage colorimétrique PARIS & CORNILLEAU, avec des solutions moins concentrées, de 20 à 100 mg pour cent centimètres cubes.

Nous avons alors rencontré une anomalie sur laquelle nous reviendrons : avec la méthode DAVIS les colorations étaient plus intenses en utilisant l'hespéridine purifiée dans notre laboratoire. Par contre on obtenait les mêmes intensités de coloration après réaction de la cyanidine.

L'hespéridine purifiée au laboratoire fut retenue comme substance de référence.

Les dosages ont été réalisés suivant les trois méthodes sur des extraits bruts obtenus à partir de peaux d'oranges de diverses variétés.

Discussion des résultats

Les méthodes colorimétriques donnent des résultats supérieurs à la méthode pondérale.

Si nous prenons la méthode DAVIS comme référence, la méthode PARIS & CORNILLEAU donne des résultats inférieurs en moyenne de 2,7 %, ce qui est de l'ordre des erreurs d'expérience, et la méthode pondérale des résultats inférieurs de 13 %.

La méthode colorimétrique de DAVIS paraît être la plus simple et la plus rapide pour doser l'hespéridine.

La méthode de PARIS & CORNILLEAU donne des résultats sensiblement identiques mais nécessite des manipulations plus longues. D'autre

---

(1) Sunkist Growers, Inc. — Ontario. California. U.S.A.

part elle ne semble pas convenable pour des extraits très purifiés. Il nous a même été signalé — par le Central Citrus Research Laboratory de Rehovot — qu'avec un échantillon d'hespéridine très purifiée la réaction de la cyanidine donnait une coloration plus faible qu'avec l'hespéridine provenant du dosage pondéral.

Ce qui signifierait que la méthode standard « Sunkist Growers » doserait en plus de l'hespéridine d'autres flavanones qui donnent après réaction de la cyanidine une coloration plus intense que celle à laquelle donne naissance l'hespéridine pure.

⁂

Application au dosage de la Naringine

Nous avons déjà signalé que la méthode pondérale Sunkist ne convenait pas au dosage de la Naringine.

D'autre part l'examen de la courbe standard du dosage PARIS & CORNILLEAU indique clairement que cette méthode manque de sensibilité.

Seule la méthode DAVIS nous parait satisfaisante.

⁂

RICHESSE EN HESPERIDINE

de divers échantillons d'hespéridine brute préparés à partir d'écorces d'orange

RÉFÉRENCE DE L'ÉCHANTILLON	DOSAGE PONDÉRAL SUNKIST GROWERS	DOSAGE DAVIS	DOSAGE PARIS ET CORNILLEAU
Cad 1	14,4 g %	17,0 g %	18,0 g %
G S 2	16,4	18,5	20
Cad 3	47,0	50,0	50,5
Cad 4	27,8	30,0	27,5
Va 5	62,1	71,0	68,5
Vr 6	59,5	65,0	65,0
Va 7	27,2	30,0	27,5
Vr 8	29,7	35,0	36,0
Mo 9	49,5	60,0	57,0
G S 10	53,1	61,5	60,0
Va 11	58,8	65,0	64,0
Vr 12	29,4	36,0	32,5
Va 13	50,2	60,5	58,5
Vr 14	46,3	55,5	53

Nous mentionnons ici, à titre indicatif, les pourcentages d'hespéridine et de naringine extraites d'écorces d'oranges et de pomélos de diverses variétés selon les procédés semi-industriels mis au point par HENDRICKSON & KESTERSON.

Notons que les fruits traités étaient très mûrs.

Orange	Cadenera	Hespéridine :	2,28 %	de la matière sèche de l'écorce
»	Vernia		2,03 %	—
»	Valencia Late		2,37 %	—
»	Grosse Sanguine		2,87 %	—
»	Moro		2,20 %	—
Pomélo	Ruby	Naringine :	2,41 %	—
»	Marsh		1,82 %	—
»	Foster		1,35 %	—
»	Thomson		2,15 %	—

Aïn-es-Sebâa, juillet 1959

Raymond HUET
Laboratoire I.F.A.C. de Technologie des Fruits et Légumes
Aïn-es-Sebâa
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement

***

ANNEXES

METHODE PONDERALE DES « SUNKIST GROWERS »

On pèse à la balance de précision 1 000 g d'hespéridine à titrer, préalablement réduite en poudre.

Cette prise d'essai est broyée au mortier avec une petite fraction d'alcool méthylique et transferée dans une fiole conique. On rince le mortier avec l'alcool de façon à utiliser au total 50 cm^3 d'alcool méthylique.

La fiole est bouchée avec un bouchon en caoutchouc transpercé d'un tube de verre muni d'un robinet. On la refroidit dans un bain d'eau glacée et on fait le vide dans le flacon.

On ajoute 4 cm^3 de soude 5 N aqueuse ; la fiole est à nouveau vidée d'air et tenue sous vide dans le bain d'eau glacée 1 heure en agitant de temps en temps.

A la fin de la digestion on ajoute 1 g de terre d'infusoire et on filtre sur un creuset de Gooch. — Nous avons utilisé un creuset en verre fritté G 3. — On lave le résidu avec 50 cm^3 d'alcool méthylique à 90 %.

On mélange le filtrat et la liqueur de lavage et on ajoute de l'acide chlorhydrique $\frac{N}{1}$ jusqu'à ce que la solution vire d'orange à jaune, puis quelques gouttes de soude $\frac{N}{1}$ jusqu'à réapparition de la couleur orange.

La solution est alors acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique glacial et transférée dans un cristallisoir en pyrex. On utilise de l'eau distillée pour rincer la fiole.

La solution est évaporée à sec. On reprend par l'eau et on filtre sur creuset de Gooch taré. On lave à l'eau et on sèche à 100°, 8 heures.

Cette méthode ne peut s'appliquer à la naringine, trop soluble dans l'eau.

***

METHODE W.B. DAVIS

On place dans un tube de colorimètre Klett-Simmerson 10 cm^3 de diéthylène glycol à 90 % et 0,2 cm^3 de la solution à doser.

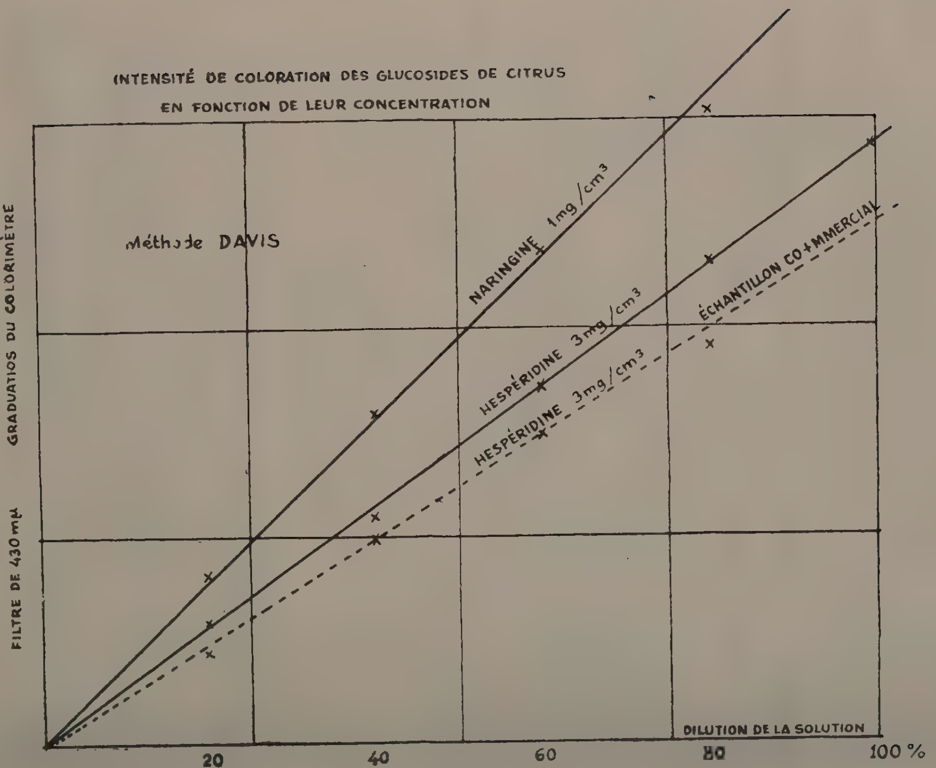
Le colorimètre est alors ajusté à 0 en utilisant un filtre bleu. Les courbes de transmission spectrale pour la couleur développée par la naringine avec le réactif montrent un minimum étroit près de 420 m/μ.

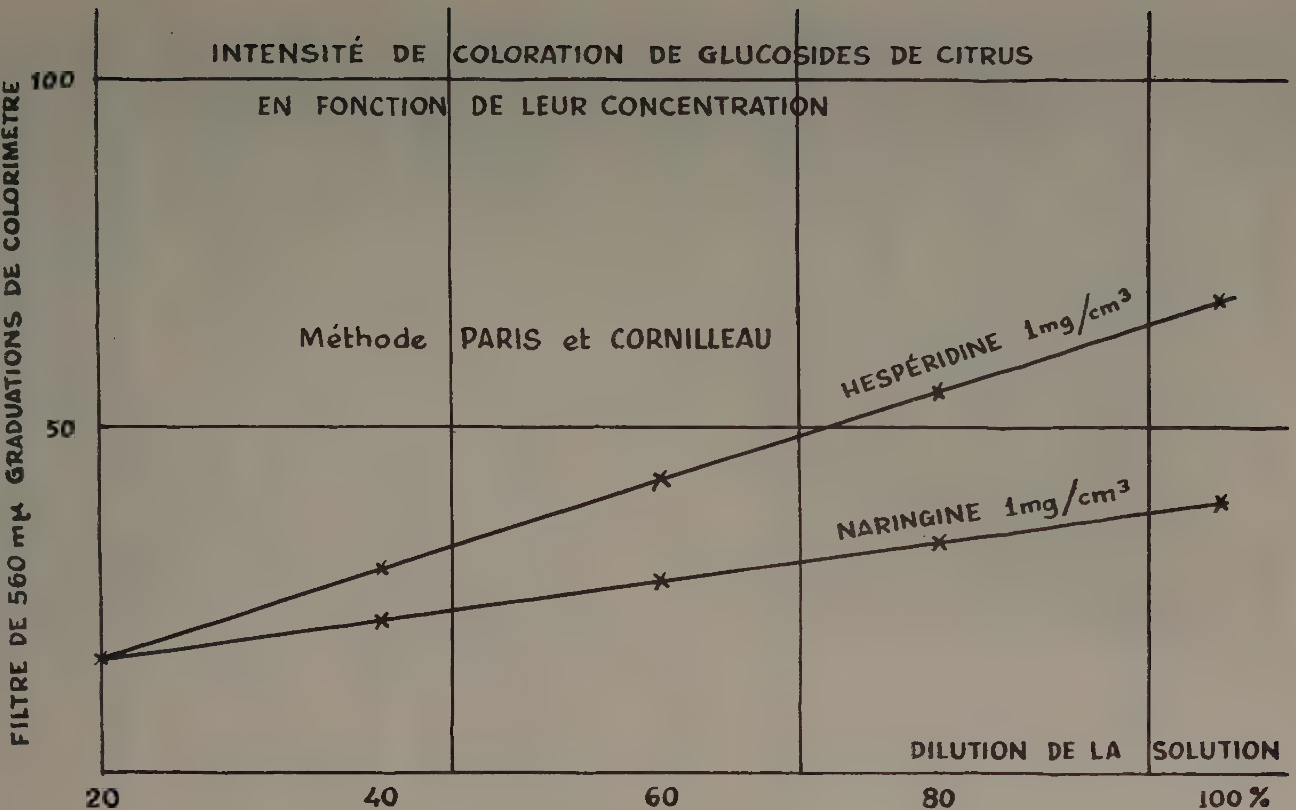
Après lecture on ajoute 0,2 cm^3 de soude à peu près 4 N et l'accroissement de couleur est lu 5 minutes après pour la naringine, 30 minutes après pour l'hespéridine.

Les augmentations de couleur observées sont comparées avec les courbes standard préparées à partir de la flavanone pure ou de son glucoside.

Nous avons utilisé un colorimètre MEUNIER avec un filtre bleu de 430 m/μ.

***


INTENSITÉ DE COLORATION DES GLUCOSIDES DE CITRUS
EN FONCTION DE LEUR CONCENTRATION
Méthode DAVIS
NARINGINE 1mg/cm3
HESPÉRIDINE 3mg/cm3
HESPÉRIDINE 3mg/cm3
ÉCHANTILLON COMMERCIAL
GRADUATIOS DU COLORIMÈTRE
FILTRE DE 430 mμ
DILUTION DE LA SOLUTION
20
40
60
80
100 %


INTENSITÉ DE COLORATION DE GLUCOSIDES DE CITRUS
EN FONCTION DE LEUR CONCENTRATION
Méthode PARIS et CORNILLEAU
HESPÉRIDINE 1mg/cm3
NARINGINE 1mg/cm3
FILTRE DE 560 mμ GRADUATIONS DE COLORIMETRE
100
50
DILUTION DE LA SOLUTION
20
40
60
80
100 %

METHODE R. PARIS & J. CORNILLEAU

La méthode de R. PARIS & J. CORNILLEAU est basée sur la réaction de la cyanidine étudiée par WILLSTAETTER et par SHIBATA.

Dans un tube à essai on verse 1 cm^3 de flavonoïde à 1 % dans l'alcool à 60°. On complète à 5 cm^3 avec de l'alcool éthylique à 60°. On ajoute 1 cm^3 d'acide chlorhydrique à 22°B et 75 mg de tournure de magnésium.

L'attaque du magnésium dégage beaucoup de chaleur et on refroidit le tube dans l'eau froide. On laisse la coloration mauve se développer 1 heure à l'obscurité.

On mesure l'intensité de la coloration au photocolorimètre Meunier en utilisant un filtre vert de 560 m/μ.

L'intensité de coloration est comparée avec une courbe standard tracée à partir d'une solution pure d'hespéridine ou de naringine.

⁂

BIBLIOGRAPHIE

DAVIS W.B. — Determination of Flavanones in Citrus Fruit. — Anal. Chem. 19 : 476 — 8. 1947.

SUNKIST GROWERS. — Products Department. B 585 : Assay of crude Hesperidin.

R. HENDRICKSON, J.W. KESTERSON. — Hesperidin, the principal glucosid of Oranges. Fla. Agr. Exp. Sta. Bull. 545, 1954.

R. HENDRICKSON, J.W. KESTERSON. — Recovery of Citrus glucosides. Proc. of the Fla. St. Hort. Soc. — Vol. 67, 1954.

R. HENDRICSON, J.W. KESTERSON. — Purification of crude Hesperidin. — Proc. of the Fla. St. Hort. Soc. Vol. 68, 1955.

M.R. PARIS, J. CORNILLEAU. — Caractérisation et dosage des dérivés flavoniques. — An. Pharm. Franç. Tome XIII, N °3, 1955.

R. BABIN. — Titrage des flavonoïdes de Citrus. — Bull. Soc. Pharm. Bordeaux. 96. 61-64. 1957.

V. TARAZONA MARTINEZ, J. ROYO IRANZO, E. PRIMO YUPERA. — La hesperidina de los subproductos de la naranja. — Información Conservera. N.° 61, 1959.

ANONYME. — (inédit) — Flavanone determination and the examination of Citrus Products. — Central Citrus Products Research Laboratory, Rehovot. 1958.

CARACTERES DES HUILES D'OLIVES MAROCAINES

L'huile d'olive du Maroc possède des qualités particulières. C'est à les mettre en évidence que le Laboratoire Officiel de Chimie s'est efforcé de parvenir par des travaux qui s'échelonnent depuis 1922 (1) (2) (3) (4) (5).

Ces études avaient abouti à des résultats de toute première importance : l'huile d'olive marocaine retirée par pression de la Picholine se distingue des huiles étrangères par un indice de Bellier nettement plus bas, une teneur en glycérides concrets plus faible et un indice de solubilité beaucoup plus élevé correspondant à une huile infigeable.

Ces caractères ont été nettement établis après des dizaines d'années d'études patientes sur des huiles extraites au laboratoire à partir de lots d'olives cueillies dans diverses régions sur des arbres soigneusement répérés.

MM. VASSEUR et ROHR (5) ont en outre montré l'influence certaine de la pluviométrie sur la valeur de l'indice d'iode. Ce dernier est d'autant plus élevé que la sécheresse a été plus grande. C'est ainsi qu'en 1945-1946 toutes les huiles obtenus avec la Picholine marocaine avaient un indice d'iode compris entre 90.5 et 99. Ce résultat est corrélatif à une année de sécheresse exceptionnelle (10 mm d'eau de février à octobre 1945).

L'année 1955-1956 nous a aussi donné des résultats élevés (90 à 95) et fréquemment des experts européens ont contesté la pureté de ces huiles.

Il nous a donc paru utile de compléter les travaux de nos prédécesseurs en soumettant les huiles marocaines à l'essai des tétrabromures pour déceler la présence des huiles siccatives, essai effectué selon la technique de M. VIZERN (6).

Un travail analogue avait été réalisé par M. UZZAN à l'Office de l'Huile d'Olive de Tunisie, à Sfax, pour les huiles tunisiennes. Ces huiles avaient toutes fourni un résultat négatif.

Profitant du matériel végétal en notre possession, nous avons conservé les olives pendant six mois (de janvier à fin d'août) dans de mauvaises conditions (comprimées dans un bocal hermétique).

Nous avons ensuite procédé à la recherche de l'huile de grignons selon la technique de M. VIZERN (7) sur l'huile exprimée par pression totale de l'olive entière.

Nous nous sommes attachés à n'opérer que sur des huiles obtenues par nos propres moyens, avec des olives de provenance certaine.

Mais nous avons rapproché des résultats obtenus ceux, extrêmement nombreux, des analyses que les producteurs nous ont demandées. Nous avons tout lieu de croire que ces échantillons n'étaient pas fraudés, car ils provenaient de petites huileries livrant, sous contrôle, à de grosses raffineries. Toujours est-il que les résultats de ces divers échantillons locaux ont confirmé les résultats obtenus sur des échantillons authentiques.

Ces derniers sont consignés dans les tableaux I, II, III. Le tableau I donne l'aspect général des olives examinées en ce qui concerne les taux de noyaux, pulpes, matières grasses, cendres et azote.

Il n'est pas possible de rapporter ces résultats à l'humidité réelle du produit au moment de la cueillette. Il s'écoule toujours un délai assez long, de huit jours environ, avant l'analyse. Lorsqu'on enferme les échantillons dans des bocaux, les moisissures se développent rapidement.

Il est préférable, comme l'ont montré plusieurs auteurs, de rapporter par le calcul les résultats obtenus à un fruit contenant 50 % d'humidité, ce qui, pour la Picholine, représente la moyenne au moment de la maturité.

Voici d'ailleurs les résultats obtenus sur les sept premiers prélèvements et dont la moyenne s'établit à 50.9

N° du prélèvement :	1	2	3	4	5	6	7
Humidité	50.6	49.5	49.2	51.5	51.5	51.9	50.1

Le tableau I nous montre que les olives étaient toutes à maturité, à l'exception des N° 11 et 12.

Le poids des noyaux représente environ le quart du poids des fruits. Ceux-ci sont assez gros : 100 fruits pèsent de 300 à 400 grammes environ — sauf toujours pour les N° 11 et 12.

Le tableau II nous donne l'analyse des huiles extraites par pression des fruits entiers 8 à 15 jours après la cueillette. Remarquons que les indices d'iode vont de 84 à 93 avec une moyenne de 88. Leur valeur est relativement faible par rapport à l'année précédente, où toutes les huiles avaient donné un minimum de 90 et souvent jusqu'à 95.

Ces variations sont dues au régime des pluies, qui a été particulièrement important pour cette récolte (environ 33 % au-dessus des hauteurs de pluie d'une année normale). De plus les pluies ont été tardives.

Voici d'ailleurs en mm les hauteurs recueillies du 20 février au 1er octobre 1956 par les stations météorologiques marocaines en divers endroits :

— CASABLANCA .... 225 mm
— OUJDA .... 121 mm
— MEKNES .... 350 mm
— FES .... 422 mm
— AGADIR .... 134 mm
— MARRAKECH .... 225 mm

Les huiles commercialisées cette année, que nous avons analysées, n'ont fourni que trois résultats supérieurs à 90, sur plus de 500.

Les indices de Bellier sont restés normaux, faibles par rapport aux huiles étrangères.

L'essai des tétrabromures, qui faisait l'objet de notre attention toute particulière, a été négatif pour toutes les huiles que nous avons examinées : soit provenant de nos produits authentiques, soit provenant du commerce.

Nous avons noté que l'exécution de cette épreuve exigeait de respecter très soigneusement les températures et les durées de réaction indiquées par M. VIZERN (6).

En effet un refroidissement trop prolongé après la bromuration, ou une légère remontée de la température après ce refroidissement, provoquent la formation d'un léger trouble qui peut être la cause d'une mauvaise interprétation. Nous avons noté que ce trouble est floconneux, tandis que celui provoqué par la présence de soja est dense et se rassemble rapidement. Cette remarque permet, le cas échéant, d'éviter des erreurs.

Enfin la recherche de l'huile de grignons sur l'insaponifiable a été négative dans tous les cas.

Le tableau III donne des renseignements analogues sur les huiles obtenues d'olives comprimées plusieurs mois dans des bocaux fermés hermétiquement. Certains échantillons, étant en quantité insuffisante, n'ont pu être soumis à ce deuxième examen.

Les huiles obtenues montrent une acidité très élevée, établissant nettement la mauvaise conservation des olives. Dans aucun cas cependant

l'essai des tétrabromures ni celui de la recherche de l'huile de grignons n'ont été positifs.

Nous devons donc conclure que ces essais ont une très grande valeur, s'appliquent aux huiles du Maroc et ne sont pas faussés par la mauvaise conservation des olives.

Ainsi l'huile d'olive du Maroc issue de la variété « Picholine Marocaine », qui constitue les 9/10e des olivaies du Maroc, présente des qualités remarquables par son infigeabilité. Il fallait défendre cette qualité en montrant :

— que son indice d'iode parfois élevé n'est pas le critère de la présence d'une huile semi-siccative ;

— que l'essai des tétrabromures est valable pour les huiles du Maroc comme pour celles de Tunisie, mais que cet essai n'est probant que lorsqu'on opère dans les conditions strictes de température et de durée fixées par M. Vizern ;

— enfin, que la présence d'huile de grignons est parfaitement décelable par la formation d'un trouble floconneux dans les conditions indiquées par M. Vizern, même si les olives ont subi un commencement de fermentation avant la pression.

C'est aujourd'hui chose faite.

V. Toubol
Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques
de Casablanca, septembre 1957
Communication présentée au Deuxième Congrès
de l'International Society for Fats, Paris 1958.

***

BIBLIOGRAPHIE

Gauvry. — Cinquième Congrès d'Oléïculture, 1922.

Valin J. — Annales des Falsifications et des Fraudes, Janvier 1936.

Rohr G. — Communication à la Société des Experts chimistes de France. Juin 1947.

Ménager et Chauveau. — Fruits et Primeurs. Casablanca, août 1938.

Vasseur A. et Rohr G. — Contribution à l'étude de l'huile d'olive marocaine (publication de la Direction de l'Agriculture du Maroc).

Vizern. — Annales des Falsifications et des Fraudes. Juin 1939.

Vizern. — Annales des Falsifications et des Fraudes. Janvier-février, 1953.

TABLEAU I

RELATIF AUX CARACTERES DES OLIVES

RÉFÉRENCE	PULPE RAMENÉE A 50 % D'EAU					POUR 100 GRAMMES DE PULPES A 50 % D'EAU			MATIÈRES GRASSES	AGE DE L'ARBRE	OBSERVATIONS	RÉGION DU PRÉLÈVEMENT
	POIDS DE 100 FRUITS	POIDS DE 100 NOYAUX	POIDS DE PULPE POUR 100 FRUITS	% DE NOYAUX	% DE PULPE	AZOTE	CENDRES	MATIÈRES GRASSES	DU FRUIT A 50 % D'HUMIDITÉ			
1	329	77	252	23.4	76.6	0.32	1.33	31.3	24	—	Cueillies le 15 décembre 1956, arrivées au laboratoire 5 jours après. Elles étaient en partie recouvertes de moisissures.	Ouezzane
2	302.5	68	294.5	22.5	77.5	0.30	1.30	30.8	23.8	—		
3	337	78	259	23	77	0.42	1.52	30.9	23.8	—		
4	254	74	180	29.1	70.9	0.30	1.55	29.4	20.8	—		
5	278	87	191	31.3	68.7	0.32	1.44	30.4	20.8	—		
6	282	84	198	29.9	70.1	0.36	1.42	29.4	20.6	—		
7	322	65.5	256.5	20.3	79.7	0.35	1.39	35.8	28.5	—		
8	309	80	229	25.9	74.1	0.28	0.89	30	22.2	40 ans	Saines et mûres	*Imintanout*
9	343	67	276	19.5	80.5	0.295	0.93	31	25	10 ans	» »	*Beni Amir*
10	320	62	258	19.4	80.6	0.36	0.74	35.4	28.8	7 ans	Saines	*Fqih B. Salah*
11	199	71	128	25.6	64.4	0.39	0.84	30.4	19.6	—	Quelques vertes	*Ain Taoujdat*
12	178	71	107	40	60	0.32	0.75	28.6	17.4	—	Grande proportion de vertes	*Ain Taoujdat*
13	326	70	256	21.4	78.6	0.305	1.03	30.8	24.2	—	Saines et mures	*Moulay Idriss*
14	374	75	299	20.2	79.8	0.37	1.12	28.3	22.6	—	» »	*Fertana*
15	332	76	256	22.8	77.2	0.30	0.98	30.4	23.5	—	» »	*Mogador*
16	455	92	363	20.2	79.8	0.37	1.31	32.8	26.2	10 ans	» »	*Amizmiz*
17	431	88	343	20.4	79.6	0.39	1.27	32.3	25.7	—	» »	*Demnat*

TABLEAU II

ANALYSES DES ECHANTILLONS D'HUILES OBTENUES PAR PRESSION, SANS DELAI, AU LABORATOIRE, SUR OLIVES PRELEVEES EN DIVERSES REGIONS DU MAROC

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Densité à 15° ..	0.9154	0.9157	0.9161	0.9162	0.9160	0.9160	0.9158	0.9160	0.9160	—	0.9161	—	0.9158	0.9159	—	0.9162	0.9161
Indice de réfraction à 15° C ..	1.4707	1.4714	1.4715	1.4716	1.4714	1.4712	1.4714	1.4710	1.4713	1.4715	1.4714	1.4715	1.4714	1.4715	1.4717	1.4716	1.4717
Indice d'iode (Wijs)	89	87.6	87	86	84	87	87	90	89,5	89	88	86	86,5	90	93	88	88
Indice de saponification	189	189	185	185	186	186	186	186	186	186	184	187	184	187	187	187	186
Insaponifiable %	0.34	0.1	0.1	0.52	0.14	0.16	0.10	0.12	0.26	0.10	0.26	0.14	0.20	0.24	0.24	0.26	0.22
Indice de Bellier	12°	12° ½	12° ½	12° ½	12°	12°	12°	12° ½	12°	12° ½	12° ½	12 ½	12°	13°	13°	11° ½	12° ½
Acidité (en acide oléique %) ...	8.0	0.4	0.45	0.33	0.1	5.8	1.7	0.2	0.2	0.2	0.3	2.7	0.6	4.0	0.5	0.6	1.0
Recherche de l'huile de grignon sur l'insaponifiable	Négative	Négative	Négative	—	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative
Essai du tétrabromure	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif

TABLEAU III

ANALYSES DES ECHANTILLONS D'HUILES OBTENUES PAR PRESSION AU LABORATOIRE SUR OLIVES PRELEVEES EN PLUSIEURS REGIONS DU MAROC ET CONSERVEES PLUSIEURS MOIS

	2	3	4	5	7	9	10	13	16	17
Densité à 15° C	0.9104	0.9085	0.9098	0.9086	0.9138	0.9139	0.9102	0.9141	0.9138	0.9104
Indice de réfraction à 15° C	1.4692	1.4680	1.4697	1.4690	1.4707	1.4707	1.4697	1.4710	1.4704	1.4692
Indice d'iode (Wijs)	88.4	89.5	89	87.5	89	90.5	91.5	88	89	89
Indice de saponification	191	189	188	189	187.5	188	189	186	188	188
Insaponifiable	0.34	0.32	0.34	0.28	0.20	0.32	0.26	0.30	0,16	0.36
Indice de Bellier	12° ½	12° ½	13°	12° ½	13°	12° ½	13°	13°	12° ½	13°
Acidité (en acide oléique %)	21.3	41.5	23.2	29.9	9,1	13.6	31.0	7.8	11.3	20.6
Recherche de l'huile de grignon sur l'insaponifiable ..	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative
Tétrabromures	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif	Négatif

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NOIRCISSEMENT ARTIFICIEL DES OLIVES VERTES

INTRODUCTION

La couleur de l'olive varie selon le degré de maturité du vert au noir, en passant par le jaune, le rouge plus ou moins violacé et le brun.

Quelle que soit sa couleur, l'olive est amère et doit, pour être consommée, subir au préalable un traitement chimique qui la débarrasse de cette amertume.

Ce traitement semble avoir été connu des peuplades méditerranéennes depuis la plus haute antiquité ; il consiste à traiter l'olive dans un bain alcalin, pendant un certain laps de temps, variable avec l'alcali utilisé et sa concentration.

On employa et on emploie encore pour constituer les bains alcalins : la chaux, les cendres de bois (carbonate de potasse), et le carbonate de soude ; mais ces produits cèdent de plus en plus le pas à la soude caustique.

On débarrasse ensuite l'olive de l'alcalinité résiduelle par des lavages prolongés à l'eau.

L'industrie traite donc, d'une part des olives noires qui donnent l'olive noire à goût fruité caractéristique, huileuse, et d'autre part des olives vertes qui, selon les manipulations, pourront conduire à trois espèces de produits différents.

Le simple traitement alcalin, suivi de lavages puis d'une mise en saumure et d'une stérilisation, conduit à l'olive verte à chair ferme.

Le traitement alcalin suivi de lavages, puis d'une fermentation anaérobie effectuée en saumure, avec production d'acide lactique, conduit aux olives vertes dites « de goût espagnol », très fruitées et acides.

Enfin le traitement alcalin suivi d'une oxydation à l'air, puis de lavages, d'une mise en saumure et d'une stérilisation, conduit à des olives à chair ferme, presques identiques au point de vue gustatif aux olives vertes à chair ferme, mais de couleur allant de la « robe de moine » au plus beau noir.

Cette variété de production est de plus en plus appréciée des consommateurs des pays nordiques, qui recherchent des olives de couleur franchement noire, mais non fruitées.

C'est la production de cette variété que nous avons étudiée au laboratoire.

Procédés industriels de noircissement. Difficultés rencontrées

Il existe sur le noircissement artificiel des olives vertes une littérature américaine assez abondante, mais les auteurs ne se sont guère attachés à l'étude théorique du phénomène. Ils se contentent la plupart du temps de publier les recettes utilisées et de préconiser de légères modifications, oxydation dans l'eau plutôt qu'à l'air, adjonction au bain de phosphates, de sels de chaux, etc.

Aucune de ces variantes, essayées au laboratoire, ne nous a paru s'imposer ; nous décrirons donc seulement la méthode classique utilisée à peu près dans le monde entier, Maroc compris.

Pour ce genre de travail on traite des olives dont la couleur varie du vert au violet léger en passant par le jaune, selon l'espèce et le degré de maturité du fruit.

En général les olives vertes qui doivent être traitées pour le noircissement sont mises en saumure sitôt après la cueillette. Une solution de chlorure de sodium à 7 ou 8 degrés Beaumé assure leur conservation jusqu'au moment du traitement, qui ne commence qu'après la campagne de production d'huile.

Les olives sortant de la saumure sont égouttées pendant 24 à 48 heures ; certains producteurs les dessalent par trempage à l'eau pure avant l'égouttage.

Lorsque l'égouttage est terminé, on immerge les olives dans une lessive de soude caustique titrant 1,5 à 2,5 degrés B.

On laisse la soude agir 6 à 24 heures selon le degré de la lessive, la fermeté de l'olive, etc.. On recommande de suivre la pénétration de la soude dans le fruit en faisant quelques coupes et en contrôlant la profondeur atteinte avec une goutte de solution alcoolique de phtaléine du phénol. Lorsque la soude arrive à 2 ou 3 millimètres du noyau, on soutire l'alcali.

On expose ensuite ces olives à l'air pendant 4 à 5 jours, en les disposant sur des claies ou dans des corbeilles, dans un endroit ventilé ; on remue fréquemment la masse.

C'est au cours de cette exposition à l'air que se produit le noircissement. Lorsque la couleur est suffisamment foncée, ou n'augmente plus, on immerge les olives dans l'eau et on commence les lavages.

On renouvelle l'eau toutes les 6 heures et on poursuit l'opération jusqu'à disparition de l'alcalinité des eaux de lavage.

Le principe du traitement est donc très simple ; malheureusement les résultats sont loin d'être constants. Dans une même fabrication les teintes ne sont pas uniformes, certaines olives ont une belle couleur noire, d'autres s'arrêtent à la teinte « robe de moine », d'autres sont violacées ou bleuâtres, enfin quelques-unes restent verdâtres ou blanches.

Entre deux fabrications les écarts sont encore plus grands, certaines refusent en bloc de noircir pour n'atteindre que la « robe de moine ».

Enfin le noircissement devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que l'on traite des olives conservées en saumure depuis plus longtemps.

Ces difficultés expliquent la variété et l'abondance des recettes préconisées par les chefs d'atelier, chaque chef de fabrication a son tour de main, auquel il croit dur comme fer, quitte, lorsqu'une fabrication refuse de noircir, à invoquer toutes sortes de raisons extérieures, sécheresse, excès d'eau, perturbations atmosphériques, etc..

Devant cette situation nous avons tenté d'éclaircir un peu le phénomène du noircissement sur le plan théorique, pour tâcher ensuite d'en tirer des conclusions pratiques.

Nous allons donc commencer par examiner comment se produit le noircissement naturel de l'olive qui mûrit sur l'arbre.

Le noircissement de l'olive sur l'arbre au cours de la maturation

Le noircissement de l'olive sur l'arbre au fur et à mesure du mûrissement est le résultat d'un phénomène assez commun chez les végétaux.

Il résulte de la production d'« anthocyanes ». Ces composés sont des glucosides des sels polyhydroxylés du phényl-2-phénopyrylium.

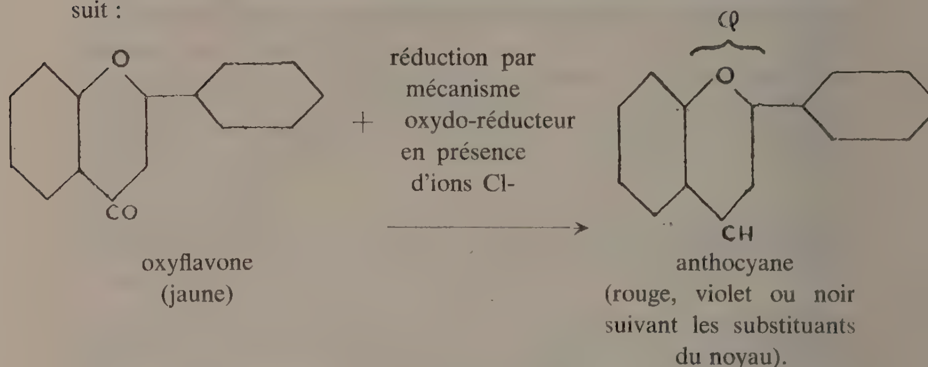
Nous avons pu mettre facilement en évidence, au laboratoire, l'existence des anthocyanes dans l'olive mûre.

Le processus du phénomène a été éclairci sur le plan général par COMBES. Le fruit vert ou jaune contient des oxyflavones, responsables en grande partie de sa couleur à ce moment là. Sous l'influence du mûrissement il se produit dans le fruit une accumulation de sucres, puis un

processus oxydasique extrêmement complexe se déclenche en présence de l'oxygène de l'air.

Cette oxydation semblerait affecter les glucosides oxyflavoniques, pour créer, au dépens de la molécule de sucre, un mécanisme oxydo-réducteur qui aurait pour résultat de réduire les pré-pigments oxyflavoniques jaunes en anthocyanes colorés.

La réaction productrice d'anthocyane peut être schématisée comme suit :



oxyflavone (jaune)

anthocyane (rouge, violet ou noir suivant les substituants du noyau).

Cette réduction des oxyflavonnes en anthocyanes, avec son noircissement corrélatif, est réalisable *in vitro* par l'hydrogène naissant sur des oxyflavones en solution (COMBES).

Dans le fruit cueilli vert, saumuré ou non, il ne nous a pas été possible de reproduire chimiquement ce processus, car la réduction par les phénomènes oxydasiques est liée à la vie du fruit sur l'arbre ; la réaction de réduction, avec le noircissement corrélatif, exigerait que soit extrait le pré-pigment oxyflavonique des vacuoles de la cellule végétale, pour le mettre en solution.

Puisque la production d'anthocyanes ne peut être invoquée pour expliquer le noircissement des olives cueillies vertes, nous avons alors essayé de trouver une explication du noircissement produit par l'exposition à l'air des fruits préalablement traités au bain alcalin.

Mécanisme du noircissement artificiel

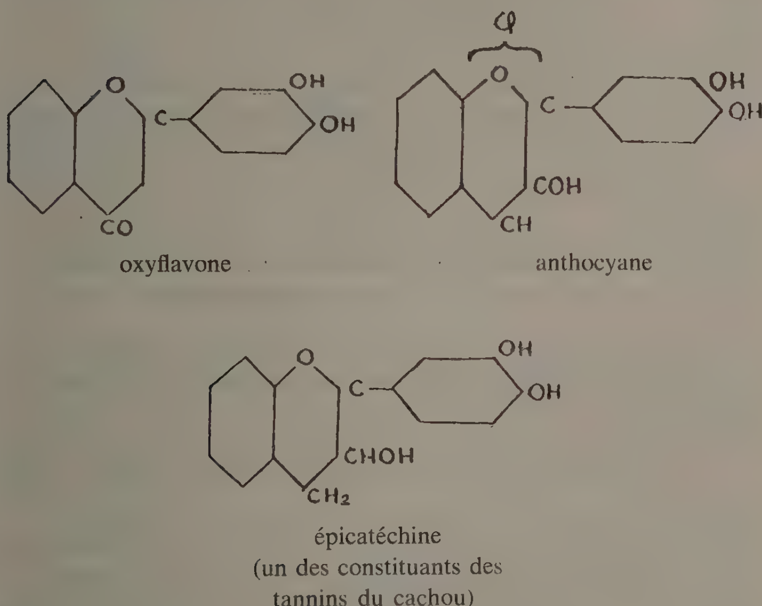
L'examen d'olives noircies artificiellement permet de se rendre compte que les réactions des anthocyanes, cette fois, n'apparaissent pas. L'oxyflavone n'a pas subi de réduction.

Les oxyflavones naturels sont des glucosides de polyhydroxyphényl-2-benzopyrone. C'est le caractère polyhydroxylé de ces composés, en

d'autres termes le caractère de polyphénol, qui va retenir cette fois notre attention.

A la classe des polyphénols appartiennent d'une façon générale les tannins. Parmi la multitude des tannins il en existe une certaine variété, les tannins catéchiques, qui sont susceptibles de donner, par oxydation et polymérisation, des produits condensés, insolubles dans l'eau, colorés en rouge-brun ou noir : les phlobaphènes.

Il existe entre oxyflavones, anthocyanes et tannins catéchiques une parenté très étroite qu'un simple regard sur les squelettes des trois formules ci-dessous fait apparaître.



oxyflavone

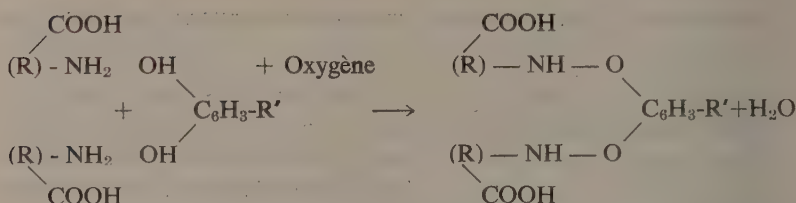
anthocyane

épicatéchine
(un des constituants des
tannins du cachou)

Dans la plante, ces trois classes de substances peuvent se transformer les unes en les autres.

Il est très difficile de réaliser ces transformations *in vitro*, mais du point de vue tannage la partie active du tannin catéchique réside principalement dans son caractère de diphénol en position 1-2 (caractère catéchique).

Le tannage des cellules par un groupe catéchique s'exprime par le schéma ci-dessous :



Il y a fixation du diphénol sur le groupement NH_2 des acides aminés.

Or la pulpe de l'olive verte donne les réactions caractéristiques des tannins. Quelques industriels astucieux ont même utilisé ce phénomène pour donner à l'olive une coloration noire par adjonction de sulfate de fer ; cette pratique, pour être efficace, exige l'emploi de fortes doses de sulfate ; elle laisse alors dans le fruit des quantités importantes de fer, ce qui n'est pas sans inconvénient au point de vue de l'hygiène. Ajoutons que cette manipulation est interdite par la loi, elle est très facile à déceler et conduit inévitablement le fraudeur en correctionnelle un jour ou l'autre.

On peut donc penser que le mécanisme du noircissement par exposition à l'air de l'olive traitée aux alcalis est le résultat :

1° de la formation de phlobaphènes, ou tannins condensés, formés à partir des pré-pigments oxyflavoniques réagissant par le groupe polyphénolique ;

2° du tannage des acides aminés de la cellule par ces tannins condensés.

On s'expliquerait alors très bien les variations de résultats d'une olive à l'autre, d'un bain à l'autre, par les variations naturelles de la teneur en oxyflavones à l'origine (le mécanisme exact de formation des oxyflavones dans le végétal n'est d'ailleurs pas élucidé, il semble lié à des transformations de sucres à 6 atomes de carbone).

Lorsque la teneur du fruit en oxyflavones est suffisante, il y a production également suffisante de phlobaphènes, sous l'action simultanée de l'alcali et de l'air, et le fruit noircit ; si au contraire la teneur en oxyflavones est insuffisante, le noircissement ne se produira pas.

Nous avons alors recherché s'il ne serait pas possible, sur ces bases, d'établir un procédé totalement artificiel de noircissement, où l'on fournirait à l'olive verte les tannins qui peuvent lui manquer.

Essais de noircissement artificiel en présence de tannin ajouté

Le schéma opératoire est très simple : les olives à traiter son immergées dans une solution de tannin du commerce, puis, après quelques heures de trempage, cette solution est additionnée, comme à l'accoutumée, de la quantité de soude caustique nécessaire pour réaliser l'élimination des constituants amers (oleuropéine), en tenant compte évidemment du pouvoir tampon du tannin.

Lorsque la pénétration de l'alcali est suffisante, la solution tanno-sodique est soutirée et les olives sont soumises à l'oxydation à l'air.

Deux catégories d'essais ont été effectuées : en présence de catalyseurs d'oxydation et en l'absence de catalyseurs.

Les résultats obtenus en présence de catalyseurs sont bien supérieurs à ceux que l'on obtient sans catalyseur et le cobalt sequestré avec de l'acide éthylène-diamino-tétracétique est de loin le meilleur catalyseur d'oxydation.

Avec une solution tanno-sodique, contenant 0,44 milligrammes de cobalt sequestré par litre, on obtient une magnifique coloration noire, homogène, brillante et régulière, résistant au lavage et à la stérilisation en saumure même légèrement acidifiée.

Le goût des olives n'est en rien modifié par ce traitement. Le tannin est un produit végétal, totalement inoffensif, employé dans l'industrie alimentaire pour coller les bières, les jus de fruits et de légumes, les vins et dont l'addition aux moûts est autorisée. Son utilisation dans la préparation des olives ne devrait pas en principe poser de problèmes.

L'addition d'un catalyseur contenant une petite quantité de cobalt est évidemment plus délicate.

Il est connu depuis longtemps que le cobalt favorise la formation des globules rouges ; on l'utilise même en élevage pour accélérer la croissance des jeunes animaux. Il augmente l'action de l'insuline dans l'assimilation des sucres. De plus le cobalt existe naturellement dans de nombreux végétaux et on en trouve dans le corps de l'homme et des animaux à sang chaud, où il est principalement localisé dans le foie sous forme de vitamine B 12, appelée aussi « érythrotine » ou « cobalamine ». La vitamine B 12 contient en poids 6,1 % de cobalt.

La dose nécessaire au noircissement est très faible (0,44 mg par litre de solution) ; il resterait à déterminer combien il en reste dans les fruits traités et à poser ensuite la question aux hygiénistes.

Dans le futur immédiat, après ces constatations de laboratoire qui ont démontré les possibilités d'un noircissement constant et standardisé des olives, le programme d'étude doit porter d'une part : sur l'aménagement pratique du procédé, concentrations optima, temps de traitement, qui fixeront le prix de revient ; et d'autre part sur la détermination du cobalt dans les olives non traitées (cobalt normal) et dans les olives noircies. Nous espérons que la prochaine campagne nous permettra d'atteindre ces objectifs.

A. Chambionnat,
chef de la Section de Recherches, Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques, Casablanca
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement

***

BIBLIOGRAPHIE

«The Pickling and Canning of Olives» by P. Thompson. Bull. Anal. INAC N° 3 1950 ref : 225 (10).

«How Olives are Processed Today». Food Industries Nov. 1949 pp. 100-103.

«Operation Olive» by J.R. Webster. Food Industries Nov. 1949, pp. 59-64.

«Experiments on Lye Treatments in Ripe Olive Pickling» by W.V. Cruess. The Fruit Products Journal and AM.FO.MA - Nov. 1946, pp. 68-70.

«Advances in Olive Processing Methods in California and Abroad» by W.V. Cruess. The Fruit Products Journal - Apr. 1946, pp. 237-241.

« Couleur et pigments des êtres vivants ». Dr J. Verne. Armand Colin éd.

« La vie de la Cellule ». D. Combes. Armand Colin Ed.

« Composés Pyraniques ». P. Karrer. Traité de Chimie Organique (Grignard), T. xviii, pp. 442 sq.

DETECTION DES LAITS RECONSTITUES ET CHOIX D'UN REVELATEUR

Les conditions économiques au Maroc ont suscité un intérêt exceptionnel dans la pratique d'une fraude simple à réaliser et pratiquement impossible à déceler.

Il s'agit de la substitution au lait frais d'un lait reconstitué à partir de lait en poudre écrémé, produit dont l'importation était tolérée pour la fabrication des aliments du bétail.

Si l'écrémage pouvait être décelé dans le cas d'une forte substitution, il n'en était pas de même pour une substitution de l'ordre de 20 %, car le lait des vaches marocaines a une teneur en matière grasse relativement élevée.

Voici quelques résultats authentiques sur plusieurs étables (déterminations faites au Laboratoire Officiel de Chimie, Service de la Répression des fraudes, en 1953) :

Matière grasse (en grammes par litre), de laits de mélange provenant d'étables différentes ou à différentes époques : 39, 36, 52, 47, 37, 31, 43, 37, 39, 35, 40, 46, 35, 44, 40, 38, 43, 46, 40, 43, 38, 39, 38, 40, 38, 40, 37, 37, 41, 41, 40, 38, 41, 44, 33, 38, 40, 40, 39, 40, 47, 37.

Sur les 42 laits de mélange examinés : 2 sont inférieurs ou égaux à 33 ; 18 sont compris entre 33 et 40 ; 22, soit plus de 50 %, vont de 40 à 52 grammes par litre.

Par contre, la substitution de 20 % de lait valant 15 francs le litre à du lait frais valant 75 francs permet un bénéfice assez substantiel pour tenter un fraudeur. Il fallait donc mettre fin à cette situation.

Certains auteurs ont essayé de résoudre le problème par l'étude du pouvoir réducteur des protéines. Ce pouvoir est en accroissement pour les protéines du lait ayant subi l'action de la chaleur (cas du lait en poudre). (L. Clay, M. Burke et S. Junker : *Journal of Assoc. Off. Agric. Chem.*, 1955, n° 2, p. 310-318.)

Mais cet accroissement, qui a été étudié pour des laits de provenance américaine par les auteurs de la méthode, est-il valable pour les laits d'autres pays ?

De plus, cet accroissement est extrêmement variable. Il ne semble pas que l'on puisse mettre en évidence une substitution de tout ou partie du lait frais par du lait en poudre en se basant sur cet accroissement, ce pouvoir étant lui-même inconstant. En effet, sur 411 échantillons examinés, provenant de six Etats différents, les auteurs constatent que le pouvoir réducteur des protéines va de 0,90 à 4,18 %, soit des variations de l'ordre de 3 %.

Par ailleurs, sur 45 échantillons ayant reçu 10 % de lait reconstitué, l'accroissement de ce pouvoir réducteur est toujours inférieur à 3 %, sauf dans cinq cas.

Ainsi, sans parler des difficultés qui interviennent du fait que l'échantillon ne doit avoir subi aucune réfrigération ni addition d'antiseptique, que la détermination de ce pouvoir réducteur nécessite un matériel spécialisé et coûteux à la portée seulement d'un petit nombre de laboratoires, la méthode ne peut pas permettre de déceler avec certitude la tromperie.

D'autres auteurs (VALLIER, *Le Lait,* 1955, n°s 347, 372) ont mis à profit la modification que subit la caséine pour des raisons encore mal éclaircies et qui, dans le lait reconstitué, la rend insoluble par la méthode d'Adam-Mellière.

Pratiquement, cette insolubilisation ne peut se vérifier que si le lait n'a été additionné d'aucun antiseptique et particulièrement de formol ou son polymère, le trioxyméthylène. Le temps qui s'écoule depuis la traite peut même apporter un trouble dans les résultats. Nos essais nous ont montré qu'il en était de même avec un lait pasteurisé.

Ces faits ne sont pas compatibles avec le fonctionnement normal du service de la répression des fraudes.

Dès lors, nous avons pensé qu'il serait plus efficace d'adopter l'artifice du révélateur et le choix de celui-ci n'était pas exempt d'écueils.

S'agissant d'un produit pouvant être frauduleusement introduit dans l'alimentation des nourrissons, le choix des révélateurs était limité.

Nous avons proposé l'amidon qui, tout d'abord, a paru être suspect aux services de santé, mais qui fut admis par la suite.

L'amidon, pour remplir le rôle que nous en attendions, devait pouvoir, à froid, dans les conditions de solubilisation de la poudre, entrer aussi dans la solution. Il ne pouvait donc s'agir que d'amidon soluble à froid.

De nombreuses difficultés ont été rencontrées pour obtenir des fabricants l'utilisation d'un amidon répondant à ces conditions.

Ces difficultés provenaient de ce que l'amidon employé était insuffisamment transformé et se retrouvait au fond de la dissolution après quelques instants de repos.

Le choix de la matière première, qui semble être la fécule de pomme de terre, et la température de transformation, ont dû, cependant, être mis au point. Il n'y a plus à présent de difficulté et le révélateur ainsi introduit par le fabricant, répond intégralement aux qualités que l'on en attend : sensibilité, détection facile, innocuité.

Le procédé d'introduction de l'amidon reste secret, mais nous avons de bonnes raisons de penser que l'amidon est traité avec le lait dans l'atomiseur, pour obtenir l'homogénéité aussi parfaite que celle que nous avons constatée.

Ainsi, la poudre de lait écrémé peut se trouver dans le commerce à condition de renfermer 5 grammes d'amidon soluble à froid, par kilogramme.

Pour vérifier la présence d'amidon dans la poudre, il suffit d'en faire à froid une solution aqueuse au dixième, et d'essayer le réactif iodo-ioduré. Une seule goutte de ce réactif pour 10 centimètres cubes de solution, fait apparaître une teinte bleu violacée intense, colorant le liquide dans son intégralité. Au contraire, si l'amidon n'était pas soluble, il n'y aurait aucune coloration apparente mais, après quelques instants de repos, on verrait se rassembler un petit dépôt noirâtre. L'amidon en cet état ne saurait donner satisfaction.

Le contrôle des laits frais se trouve dès lors facilité : il suffira d'une ou deux gouttes de réactif iodo-ioduré, pour obtenir la teinte caractéristique dans un produit contenant 10 % et plus de lait reconstitué.

La coloration bleue obtenue dans un essai positif disparaît au bout d'un certain temps, mais une nouvelle goutte de réactif la fait réapparaître aussi intense.

Il est possible aussi de révéler la présence de lait reconstitué dans les produits lactés, cacaotés ou teintés. Ces produits seront d'abord

soumis à une défécation au moyen de l'acétate de zinc et du ferrocyanure, puis, sur le liquide filtré, incolore, la réaction à l'iode restera positive s'il s'agit de lait reconstitué à partir de poudre contenant le révélateur.

V. Toubol
Directeur du Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques de Casablanca
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement.

Extrait de : « LE LAIT », *Revue Générale des Questions Laitières.* 36e Année (T. XXXVI). — Juillet-Août 1956 (N° 357) ; p. 385 à 388.

PROCEDE RAPIDE POUR RECONNAITRE LE DIMETHYLPARATHION EN PRESENCE DU DIETHYLPARATHION

L'emploi des insecticides organiques semble être devenu une panacée et le nombre de ces produits s'accroît chaque jour sans qu'il soit bien certain qu'un progrès en résulte. Chaque fabricant vante les qualités d'un nouveau produit, qui peu de temps après est détrôné par un autre, que le même inventeur présente comme plus sûr et moins dangereux, donc supérieur au précédent, qui, lui, a perdu une partie tout au moins des vertus tant proclamées.

Plaignons, dans cette succession de produits plus ou moins compliqués, le pauvre chimiste dont le rôle est de reconnaître la fraude. Une législation, toujours bien intentionnée, exige que soient déclarés sur l'étiquetage la nature du produit de base et son pourcentage. Elle ne se soucie pas toujours de la possibilité du contrôle de ces déclarations.

Il y a pourtant intérêt à connaître dans certains cas s'il s'agit bien du produit indiqué ou d'un homologue. Tel est le cas qui nous a été posé par un gros utilisateur de diméthylparathion *. Ce corps et ses homologues, dont le diéthylparathion, sont généralement dosés quantitativement, soit par la teneur en soufre déterminée à la combustion, soit par la teneur en phosphore, ou enfin par colorimétrie en libérant le paranitrophénol.

Tous ces dosages ne font appel qu'à une partie constitutive de la molécule, mais jamais à la molécule entière. Il n'y a pas de réaction spécifique de ces produits qui pourrait qualitativement et quantitativement permettre au chimiste la caractérisation et le dosage de ces corps.

La bibliographie sur la différenciation entre diéthyl- et diméthylparathion nous a placé devant les travaux de J.A.A. Ketelaar et ses collaborateurs, qui ont mis à profit la vitesse d'hydrolyse différente des deux corps en milieu alcalin (Ketelaar, *Rec. Trav. Chim.*, 69-649, 1950) pour en obtenir le dosage. Les mesures se font au moyen d'un spectrophotomètre par lecture du spectre d'absorption en lumière infrarouge dans la bande comprise entre 10 et 12.7.

---

* Il s'agit du Bureau de la Défense des Végétaux, appartenant à ce même Service, pour les besoins de la lutte contre les acridiens. (Note du S.R.A.E.).

Mais l'usage de cet appareil n'est pas à la portée de tous les laboratoires et les mesures effectuées répondent à la teneur en paranitrophénol libéré par hydrolyse. Il y a donc une cause d'erreur possible due à l'existence de ce corps en excès.

Il m'a donc paru plus simple et à la portée de tous les chimistes de recourir aux réactions tant étudiées de la recherche des alcools éthylique et méthylique dans un milieu pouvant contenir les deux.

C'est ainsi qu'en principe il suffit de prendre un certain poids de la préparation, de saponifier au moyen d'un alcali caustique, de filtrer rapidement, d'étendre à un volume déterminé et, sur une partie aliquote, d'essayer l'une des réactions caractéristiques de l'un ou de l'autre des alcools libérés.

Partie expérimentale

a) *Recherche de l'alcool méthylique.* — Nous avons d'abord fait appel à la réaction classique de Denigès qui est basée :

1° Sur la propriété qu'a le permanganate de potassium, employé dans des conditions déterminées, de ne donner que de l'éthanal avec l'alcool éthylique et du méthanal avec l'alcool méthylique.

2° Sur la possibilité de déceler avec le réactif de Schiff (fuchsine bisulfitée) des traces de méthanal, même en présence de très fortes quantités d'autres produits aldéhydiques, notamment l'éthanal, à condition d'opérer en milieu fortement acide.

Les essais que nous avons poursuivis ont été positifs. Ils ont été effectués sur le produit commercial dénommé « Folidol » de Bayer et contenant 1,25 % de diméthylparathion.

2 g ont été soumis à l'action de 25 cm^3 de potasse alcoolique sous réfrigérant ascendant pendant 20 minutes à l'ébullition. Après refroidissement on dilue de moitié et l'on filtre. On recueille dans un petit ballon de 100 cm^3. On lave avec 10 cm^3 d'eau distillée que l'on joint au filtrat, on neutralise par l'acide sulfurique et l'on complète à 100 cm^3.

On prélève 10 cm^3 on ajoute 5 cm^3 d'une solution au centième de permanganate de potasse ; après avoir agité pour mélanger on verse 0,2 cm^3 d'acide sulfurique pur et l'on mélange encore. Après trois minutes de repos on ajoute 1 cm^3 d'acide oxalique en solution saturée à froid. On agite, puis on ajoute 1 cm^3 d'acide sulfurique pur. La décoloration doit être complète.

Aussitôt après on verse 5 cm^3 de réactif de Schiff, on mélange et l'on abandonne au repos. Au bout de quelques minutes apparaît une coloration violette, d'autant plus intense que la teneur en alcool méthylique est plus forte.

Il semble qu'un dosage colorimétrique puisse être basé sur l'intensité de la teinte. Ce sera l'objet de nos prochaines recherches.

b) Recherche de l'alcool éthylique. — Il faut évidemment éviter d'utiliser la potasse alcoolique et employer la solution aqueuse normale.

Nous avons opéré sur du paraphène de Pechiney Progil à 5 % de diéthyl, produit où les essais précédents étaient négatifs, donc ne contenant pas de diméthylparathion.

Ayant traité 2 g de produit par 25 cm^3 de solution aqueuse normale de potasse et amené le volume total à 100 cm^3, nous avons prélevé 10 cm^3 de cette solution et comme précédemment nous avons oxydé par le permanganate au 1/100, sans toutefois nous mettre en milieu fortement sulfurique, c'est-à-dire en nous arrêtant après l'addition d'acide oxalique ; nous avons obtenu une coloration du réactif de Schiff ainsi que nous l'avions prévu.

Nous avons ainsi résolu la recherche qualitative de l'éthyl- et du méthylparathion par un procédé rapide et à la portée de tous les laboratoires.

V. Toubol
Directeur du Laboratoire Officiel d'Analyses
et de Recherches Chimiques, Casablanca
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement

Extrait des *Ann. Fals. Fraud.* 1957. n° 585-586, septembre-octobre 1957.

LE DOSAGE DU GAZ CARBONIQUE

Utilisation du chlorure de zinc pour le titrage acidimétrique des solutions barytiques d'absorption

Les procédés de dosage du gaz carbonique se ramènent à trois types principaux.

1. *Dosage par gazométrie :* Le gaz contenant le CO_2 est mis en contact avec de la potasse et l'on mesure la diminution de volume. Ce type de méthode est utilisé couramment dans les aciéries pour doser le carbone dans les métaux. Il est rapide et précis mais exige un appareillage spécial et un parfait « rodage » de l'opérateur.

2. *Dosage par gravimétrie :* Le CO_2 entraîné par un gaz inerte est desséché soigneusement, puis absorbé dans des tubes absorbeurs tarés ; l'augmentation de poids des absorbeurs donne la masse de gaz carbonique cherchée. Là encore la méthode est parfaitement adaptée à l'exécution des séries, mais son utilisation pour des dosages isolés est toujours délicate. Dans les pays à climat humide la conservation et la manipulation des réactifs absorbants posent déjà des problèmes au chimiste.

3. *Dosage par acidimétrie :* On absorbe le CO_2 dans une solution alcaline étendue (baryte en général) et l'on titre ensuite la diminution d'alcalinité résultant de la fixation du CO_2 par des méthodes acidimétriques diverses.

Ce type de dosage est plus particulièrement adopté pour l'exécution d'analyses isolées, lorsque la détermination du CO_2 ne constitue pas une routine du laboratoire.

Les montages peuvent être effectués avec du matériel courant et les manipulations sont celles de tous les jours.

Cependant l'exécution correcte de ce type de dosage n'est pas sans présenter quelques difficultés.

Dans la première phase de la méthode, l'analyste fait barboter le CO_2, généralement entraîné par un gaz inerte, dans un excès de solution de baryte titrée.

Il se produit alors les réactions suivantes :



$$CO_2 + H_2O = CO_3H_2 \qquad \text{et :}$$



$$CO_3H_2 + Ba(OH)_2 = CO_3Ba + 2\ H_2O$$

A partir de là, pour apprécier la quantité de baryte consommée par la seconde réaction, deux procédés de titrages s'offrent à l'opérateur ; il peut :

— soit doser l'alcalinité libre totale restant dans la solution, en la laissant en contact avec le carbonate de baryum formé au cours de l'absorption du CO_2 ;

— soit doser l'alcalinité libre sur une partie aliquote de la solution barytique, séparée du carbonate de baryum par filtration, par exemple.

Le dosage de la baryte en présence de CO_3Ba exige, pour être exact, que le réactif utilisé pour titrer l'alcalinité libre n'attaque pas le carbonate de baryum et ne subisse pas non plus d'hydrolyse alcaline au contact de l'eau.

Or, les réactifs titrants préconisés par la littérature ne satisfont pas à cette double condition. Le phtalate acide de potassium, qui est le plus généralement recommandé par les auteurs modernes, n'est pas sans action sur le carbonate de baryum. Pour s'en convaincre il suffit d'en mélanger une petite quantité avec du bicarbonate de soude et de mouiller le mélange avec quelques centimètres cubes d'eau ; on observe un dégagement gazeux caractéristique qui prouve bien l'action évidente du biphtalate sur CO_3H^{-} et *a fortiori* sur $CO_3^{=}$.

Pour essayer de tourner la difficulté, des auteurs recommandent d'effectuer le dosage sans tenir compte de la réaction théorique du phtalate acide sur la baryte, mais de calibrer la méthode en effectuant une gamme d'essais avec des quantités connues de CO_2. On introduit ainsi une complication supplémentaire qui n'est d'ailleurs pas à l'abri de toute critique.

Les méthodes de détermination de l'alcalinité résiduelle, par dosage sur une partie aliquote de la solution barytique séparée du carbonate de baryum, ne présentent pas la même difficulté ; on peut titrer avec un acide fort quelconque, mais les résultats sont néanmoins entachés d'une certaine imprécision du fait des variations de concentration que le barbotage d'une part, et le volume du carbonate de baryum d'autre part, peuvent entraîner.

Nous avons donc recherché un procédé de dosage convenant à la méthode acidimétrique, mais qui soit à l'abri de ces reproches.

Après avoir étudié sans succès des méthodes quantitatives de séparation du CO_3Ba formé au cours de l'absorption, nous avons finalement découvert que, dans la solution carbonatée d'eau de baryte, l'excès de $Ba(OH)_2$ pouvait être dosé très aisément, en présence même du carbonate de baryum, à l'aide d'une solution de chlorure de zinc.

L'étude de la réaction nous a montré que le chlorure de zinc ($Zn\ Cl_2$) réagit sur la baryte ($Ba(OH)_2$) selon l'équation suivante :



$$Zn\ Cl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba\ Cl_2 + Zn(OH)_2$$

Lorsque cette réaction est satisfaite, l'alcalinité de la solution a disparu et le carbonate de baryum reste inaltéré.

La disparition de l'alcalinité peut être suivie avec un indicateur coloré ; on peut utiliser la phtaléine du phénol, mais nous avons constaté expérimentalement que la décoloration de la phtaléine correspondait à la présence dans la solution d'un léger excès de $Zn\ Cl_2$. Par contre, si l'on utilise comme indicateur une solution alcoolique de nitramine, le virage correspond très exactement à la réaction théorique.

La solution barytique ne doit contenir que $Ba(OH)_2$ et CO_3Ba, sans ions étrangers. La présence d'ions sodium par exemple perturbe le dosage, probablement par formation de zincates solubles hydrolysés.

La substitution de l'acétate de zinc au chlorure donnerait également des résultats erronés dus à l'hydrolyse de $(CH_3COO)_2Ba$.

REACTIFS NECESSAIRES AU DOSAGE

1. *Solution de Baryte :* On prépare une solution sensiblement N/4 (environ 40 grammes de $Ba(OH)_2$, 8 H_2O par litre).

Le titre de cette solution peut être déterminé très exactement et avec le minimum de manipulations de la façon suivante :

— 10 cm^3 de solution barytique sont versés dans une capsule de platine tarée. On ajoute ensuite 5 cm^3 de sulfate d'ammonium à 10 %, puis on évapore doucement au bain-marie. On sèche ensuite à l'étuve à 105° C, puis on calcine au moufle en montant lentement la température jusqu'au rouge. On pèse directement SO_4Ba, soit P mg.

II. *Solution de Nitramine :* On dissout 0,5 g de nitramine dans 100 cm³ d'alcool à 95° G.L.. Cette solution doit être conservée en flacon teinté, à l'abri de la lumière autant que possible.

La solution d'indicateur s'utilise à raison de 1 cm³ environ pour 50 cm³ de liquide à titrer. L'indicateur ne doit jamais être ajouté à l'avance dans la solution à doser ; il subit en effet en milieu alcalin une décoloration sensible avec le temps ; on doit donc l'incorporer au milieu à titrer au moment du dosage.

III. *Solution de Chlorure de Zinc :* On prépare une solution environ N/10 en dissolvant un assez large excès de chlorure de zinc anhydre R.P. dans l'eau distillée (10 g environ au lieu des 6,82 g théoriques). Il se produit au sein de la solution un précipité plus ou moins abondant d'hydroxyde de zinc. On laisse reposer la solution une nuit, puis on la filtre sur papier ; elle se conserve alors indéfiniment et parfaitement limpide ; son pH est d'environ 5,5.

On titre cette solution de la façon suivante :

— 10 cm³ de solution barytique titrée sont additionnés de 50 cm³ d'eau distillée décarbonatée et de 1,2 cm³ de l'indicateur à la nitramine.

  On ajoute ensuite la solution de chlorure de zinc à la burette, en un goutte-à-goutte rapide, la solution se décolore peu à peu ; puis il se produit un virage très net et très brusque par transformation de la teinte chamois de la solution en un blanc-vert assez semblable, comme teinte, à celle produite par le virage des solutions d'iode sous l'action de l'hyposulfite.

DOSAGE PROPREMENT DIT DU GAZ CARBONIQUE

Le gaz carbonique est entraîné par un lent courant d'azote (ou d'air décarbonaté) et lavé avant son entrée dans l'appareil.

Le gaz entraîneur contenant le CO_2 passe ensuite dans une série de barboteurs (trois flacons suffisent) contenant chacun une quantité de solution barytique suffisante pour absorber au moins deux fois la totalité du CO_2 libéré par la réaction étudiée.

A la fin de l'opération, visible en général par l'éclaircissement des solutions barytiques des barboteurs, on détache le dernier barboteur sans interrompre le courant d'azote, on rince le tube plongeur par quelques cm³ d'eau distillée décarbonatée, puis on ajoute environ 1 cm³ d'indicateur

à la nitramine par 50 cm³ de liquide ; puis on titre au chlorure de zinc. On détache ensuite les autres barboteurs en procédant de la même façon.

Si (n_1) cm³ de $Zn\,Cl_2$ sont nécessaires pour neutraliser le volume (V) de solution barytique pure utilisée dans les trois barboteurs réunis,

si d'autre part (n_2) cm³ de $Zn\,Cl_2$ sont nécessaires pour neutraliser l'ensemble des solutions barytiques des trois barboteurs après carbonatation :

la quantité de gaz carbonique CO_2 en milligrammes sera donnée par l'expression ci-dessous :

$$CO_2\text{mg.} = \frac{44 \times P \times (V) \times (n_1\text{-}n_2)}{233 \times 10 \times (n_1)}$$

avec :

P : nombre de mg de SO_4Ba fournis par sulfatation de 10 cm³ de solution barytique ;

(V) : volume total de solution barytique utilisée dans les trois barboteurs réunis ;

(n_1) : nombre de cm³ nécessaires pour titrer les (V) cm³ de solution barytique avec le chlorure de zinc, calculés d'après le résultat du titrage du chlorure de zinc.

(n_2) : nombre de cm³ de chlorure de zinc nécessaires pour titrer l'ensemble des solutions barytiques après carbonatation.

Note : Pour nous garantir contre les accidents dus aux surpressions de gaz dans l'appareil (dans le cas d'obturation d'un barboteur par exemple) nous plaçons, à la sortie du manodétendeur d'azote, un simple tube en T dont la branche horizontale est intercalée dans le circuit de de l'appareil et dont la branche verticale plonge, d'environ 2 cm, dans du mercure.

A. CHAMBIONNAT,
Chef de la Section des Recherches, Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques, Casablanca

Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement.

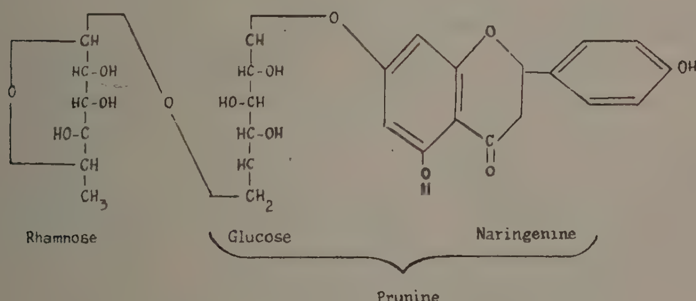
INFLUENCE DU MODE D'EXTRACTION SUR L'AMERTUME DU JUS DE POMELO

GENERALITES

L'amertume du jus de pomélo ou grapefruit (*Citrus paradisi Macf.*) est due à la présence d'un glucoside : la naringine.

La composition de la naringine est parfaitement connue et sa synthèse a été réalisée en 1928 par Rosenmund & Rosenmund (9) et peu après par Shinoda & Sato (10).

L'aglycone de ce glucoside, appelée naringénine, est la 5, 7, 4 trihydroxyflavanone.



Elle est liée par le carbone 7 à une molécule de glucose, laquelle est liée à une molécule de rhamnose.

L'ensemble naringénine-glucose est appelé prunine.

Naringénine et prunine sont très peu amères. Par contre la naringine est plus amère que la quinine. Dans une solution sucrée comme le jus de pomélo on la détecte au goût à la concentration de 10 mg p. 100 ml.

La naringine se trouve dans tous les tissus du fruit : dans la partie externe de l'écorce ou flavedo, dans l'albedo (partie blanche interne), dans la columelle et les membranes intercarpellaires et dans les parois des cellules à jus.

La teneur des pomélos en naringine varie dans de grandes propor-

tions suivant la maturité du fruit et on a pensé l'utiliser comme indice de maturité (7). Cependant ce phénomène n'est pas général.

En Floride la teneur en naringine décroît et reste stable à un niveau très bas bien avant la maturité commerciale définie par le rapport extrait sec soluble-acidité (6).

Au Maroc elle suit de très près la maturité commerciale. Il en résulte que l'amertume du jus de pomélo est un inconvénient et un facteur limitant de la qualité de ces jus. Les moyens pratiques de la combattre peuvent se classer en trois catégories.

Le choix des fruits : Le conserveur doit connaître l'état de maturité des fruits qu'il achète et la date à partir de laquelle il peut utiliser les fruits de tel ou tel verger. Nous avons en effet constaté des différences importantes entre des fruits provenant non seulement de diverses régions mais aussi de vergers voisins.

L'hydrolyse enzymatique de la naringine : Les enzymes pectiques commerciaux (13) contiennent en mélange un enzyme capable d'hydrolyser la naringine en prunine et naringénine.

Plus récemment un enzyme spécifique, la naringinase C, a été extrait de souches microbiennes (12). Ce produit n'existe pas dans le commerce. Il a été utilisé avec succès pour désamériser des jus de pomélo et des pulpes de pomélo Ruby Red (3). Ces pulpes sont réincorporées au jus pour renforcer sa couleur. L'ancien procédé, qui consistait à laver plusieurs fois à l'eau chaude les pulpes, avait pour inconvénient d'extraire en même temps que l'amertume le goût et le parfum.

Les procédés d'extraction : Les fragments de membranes qui constituent la pulpe sont riches en naringine ; tout ce qui en augmente la quantité lors de l'extraction et en favorise le contact avec le jus contribue à l'amérisation de celui-ci.

Cela sera le sujet de notre étude. Nous examinerons successivement :

1) la solubilité de la naringine et la cinétique de sa diffusion dans le jus à partir de la pulpe,

2) l'influence du réglage de l'extraction,

3) l'influence de la rapidité de l'affinage.

Toutes nos expériences ont été faites sur pomélo de la variété Marsh. Nous avons choisi comme exemples des fruits riches en naringine et vérifié que les résultats s'appliquent aussi bien à des fruits moins amers.

I. — LA SOLUBILITE DE LA NARINGINE DANS LES JUS

La naringine est peu soluble dans l'eau : 0,06 % à température ambiante (8). Elle est beaucoup plus soluble en milieu basique avec un optimum à pH 9. Cependant le jus de pomélo à pH 3,0 peut en contenir des quantités très supérieures à 0,06 %.

Dosage de la naringine : Nous utilisons la méthode DAVIS basée sur la coloration jaune que prend une solution de naringine en milieu sodique (2).

0,2 ml de jus sont versés dans 10 ml de diéthylène glycol à 90 %. Le diéthylène stabilise la coloration. On mesure à l'électrophotomètre Meunier l'absorption n_0 de cette solution avec un filtre violet : λ = 4 300 A°. On ajoute à la solution 0,2 ml de soude 4 N. Une coloration jaune se développe, stable au bout de 10 minutes. On mesure alors l'absorption *n*. ($n-n_0$) est proportionnel à la quantité de naringine.

1) *Etat de la naringine dans un jus pulpeux.*

Nous avons recherché si toute la naringine dosée était à l'état dissous dans le jus, ou bien si la pulpe en retenait une partie se dissolvant par la suite du dosage en milieu basique.

Expérimentation :

Nous prendrons ici comme exemple un jus particulièrement riche en naringine.

Le jus pulpeux tel qu'il est obtenu après un affinage industriel titre 158 mg p. 100 ml. Une filtration sur papier permet de séparer la pulpe en suspension : le jus demeure trouble. Il titre encore 150 mg p. 100 ml. Une filtration sur Büchner après mélange à de la terre d'infusoires donne un filtrat limpide qui titre 149 mg p. 100 ml. Nous pouvons déduire de cette expérience que la naringine se trouve en solution et que la pulpe n'en retient qu'une très faible proportion. Il y a donc une apparente contradiction avec ce que nous savons sur l'insolubilité de la naringine à pH 3.

J.H. Hall (4) a fait une remarque identique au sujet de l'hespéridine, glucoside des oranges. Il a émis l'hypothèse que l'hespéridine forme une combinaison soluble, facilement hydrolysable avec le glucose naturellement contenu dans le jus. L'hespéridine jouerait le rôle de transporteur de glucose. Cette hypothèse pourrait aussi bien s'appliquer à la naringine.

2) *Cinétique de la diffusion de la naringine de la pulpe dans le jus :*

Plus de 50 % de la naringine totale du fruit se trouve dans l'albedo,

de 30 à 40 % dans les membranes intercarpellaires et dans les parois cellulaires qui sont appelées à former la pulpe, et 10 % dans le flavedo (6).

On a prélevé le jus contenu dans les sacs cellulaires avec une pipette à pointe très fine. Le jus ainsi obtenu titre de 10 à 20 mg de naringine p. 100 ml. Le jus obtenu par pression du même fruit titre de 50 à 70 mg p. 100 ml. Si nous tenons compte du fait que la pipette a perforé les membranes des segments et les parois des sacs cellulaires, nous pouvons affirmer que le jus intact à l'intérieur du fruit contient très peu de naringine. Lors de l'extraction les membranes et les parois cellulaires sont brisées et une partie de la naringine qu'elles contiennent est libérée. Ce phénomène est immédiat.

Nous avons mesuré la rapidité de diffusion dans le jus de la naringine contenue dans la pulpe.

Expérimentation : A la sortie d'un affineur industriel on obtient d'une part le jus affiné, d'autre part la pulpe. Pulpe et jus sont homogénéisés. A 200 ml de jus on ajoute 10, 20, 30 g de pulpe. De même à 200 ml d'eau on ajoute 20 g de pulpe.

Les mélanges sont homogénéisés en quelques secondes au mixer. On dose la naringine dans les jus et les mélanges filtrés sur papier quelques minutes après, au bout de 6 heures et après 24 heures ; le Tableau I exprime les résultats obtenus.

Discussion des résultats :

La pulpe libère toute la naringine qu'elle contient dès que le mélange est réalisé. Le mélange est très énergique au mixer, mais si l'on se contente de remuer doucement avec un agitateur en verre des quantités identiques de pulpe dans le jus, on obtient les mêmes résultats.

En tenant compte de l'augmentation de volume due à la pulpe on calcule que les dix premiers grammes de pulpe libèrent 24 mg de naringine, que dix grammes supplémentaires en libèrent 16 mg et que la dernière addition de dix grammes en libère 23 mg.

Le degré de précision des résultats ne permet pas d'être très affirmatif mais il semble que pour les concentrations indiquées la pulpe libère dans le jus des quantités de naringine proportionnelles à sa concentration.

Les jus et mélanges non filtrés ont en moyenne des teneurs en naringine majorées de 6 mg p. 100 ml par rapport aux jus et mélanges filtrés.

Conclusion : La naringine contenue dans la pulpe que l'on incorpore au jus diffuse très rapidement dans le jus. Elle s'y trouve à l'état dissous. Une très faible partie est retenue sur les fragments de pulpe.

TABLEAU I

TENEUR EN NARINGINE D'UN JUS DE POMELO ADDITIONNE DE QUANTITES CROISSANTES DE PULPE

VARIATIONS DANS LE TEMPS

PULPE AJOUTEE	TENEUR EN NARINGINE EN mg p. 100 ml DE JUS OU DE MELANGE		
	0 HEURE	6 HEURES	24 HEURES APRÈS L'ADDITION
1 + Jus filtré	61,0	60,5	63,0
2 200 ml jus filtré + 10 g de pulpe	70,5	69,0	70,0
3 200 ml jus filtré + 20 g de pulpe	74,0	74,0	73,5
4 200 ml jus filtré + 30 g de pulpe	81,5	78,0	82,0
5 200 ml eau + 20 g de pulpe filtrée	21,5		

II. — INFLUENCE DU REGLAGE DE L'EXTRACTION

Puisque l'amertume du jus de pomélo, sa teneur en naringine, est proportionnelle à la quantité de pulpe avec laquelle il est en contact, il est logique de s'attendre à une variation de l'amertume du jus en fonction des conditions de l'extraction (5).

Expérimentation : Un lot de 50 kg de pomélos est divisé en deux parts égales. L'extraction du jus se fait sur une table Colin semi-manuelle. Le jus de la première part est extrait en appuyant *fortement* sur le fruit, le jus de la deuxième part en pesant *modérément*. Après extraction les jus sont dépulpés avec une affineuse à vis Colin. On recueille d'une part la pulpe, d'autre part le jus affiné.

Résultats : Nous avons déterminé la teneur en naringine de la pulpe après une triple extraction (méthode Kesterson & Hendrickson (6) : 100 g de pulpe sont broyés au mixer avec 500 ml d'alcool à 95°. Après 24 heures de contact l'extrait alcoolique est filtré sur toile et on effectue une deuxième extraction avec 500 ml d'eau additionnés d'1 g de chaux, pendant 2 h ; on filtre sur toile et la pulpe essorée est versée dans 500 ml d'eau. On chauffe l'ensemble à 70° C, on refroidit et on filtre. Les filtrats sont réunis, on complète dans une fiole jaugée de 2 000 ml et l'on dose la naringine sur 0,2 ml, par la méthode Davis. Le tableau II récapitule les résultats obtenus.

TABLEAU II

TENEUR EN NARINGINE EN FONCTION DU REGLAGE DE L'EXTRACTION

ESSAI	FORTE PRESSION	FAIBLE PRESSION
Poids des fruits en kg	25	25
Poids du jus brut en kg	13,9	11,6
Poids du jus affiné en kg	10,45	9,5
Rendement en jus, %	41,8	38
Poids de la pulpe en kg	3,2	1,9
Extrait sec soluble, %	14,05	14,05
Acidité libre, méq p. 100 ml	33,9	35,2
pH	3,0	3,0
Teneur en naringine du jus filtré en mg p. 100 ml	124,0	92,0
Teneur en naringine de la pulpe, mg p. 100 ml	250,0	230,0
Teneur en pulpe du jus, % vol.		
1) 1 500 t/mn	21	23
2) 4 400 t/mn	18	13

Teneur en pulpe du jus : La teneur en pulpe du jus a d'abord été déterminée suivant les normes américaines (11), soit pour notre centrifugeuse Jouan ayant un écartement entre les fonds des pots de 28 cm, à une vitesse de 1 500 t/mn, pendant 10 mn. Une centrifugation accélérée à 4 400 t/mn a montré des différences beaucoup plus nettes entre les deux jus.

Discussion des résultats : Le jus obtenu à forte pression contenait beaucoup plus de pulpe avant l'affinage ; cela a suffi pour augmenter la teneur en naringine du jus dans des proportions notables : il titre à peu près 35 % de plus de naringine que le jus obtenu à faible pression.

La teneur en pulpe des deux jus affinés est sensiblement égale quand elle est déterminée suivant les normes américaines. Une centrifugation à vitesse de rotation plus élevée indique cependant que la finesse de la pulpe est plus grande dans le cas du jus obtenu à faible pression.

Conclusion : Une pression trop énergique lors de l'extraction est néfaste car elle provoque une amertume plus intense du jus de pomélo sans pour autant augmenter sensiblement le rendement en jus. Un réglage très précis des extracteurs automatiques est donc nécessaire pour obtenir un jus de bonne qualité.

Nous aurions aimé présenter ici les performances à cet égard des différentes marques d'extracteurs utilisés au Maroc ; des événements imprévus ne nous ont pas permis de le faire.

Aux U.S.A. l'extracteur F.M.C. in line, dont le principe est très séduisant, donne d'après Ting des résultats inférieurs à l'extracteur manuel malgré un affinage plus poussé (14).

III. — INFLUENCE DE L'AFFINAGE SUR LA TENEUR EN NARINGINE

Nous avons constaté la grande rapidité de diffusion dans le jus de la naringine de la pulpe. Le remède le plus radical est évidemment de réduire l'extraction de la pulpe.

Une autre possibilité d'amélioration réside dans la rapidité avec laquelle on mène les opérations d'affinage qui ont pour but d'abaisser la teneur du jus à un taux satisfaisant.

Expérimentation : Un lot de pomélo Marsh est divisé en trois parts de 10 kg chacune. On soumet ces parts à un affinage de plus en plus rapide.

Première part — Le jus n'est pas affiné, il est simplement filtré sur papier au moment du dosage ; d'abord quelques minutes après l'extraction, puis après 30 minutes, après 8 heures et après 24 heures.

Deuxième part — Le jus est affiné en continu pendant l'extraction avec une affineuse Colin. Il est filtré sur papier avant le dosage.

Troisième part — On adapte une toile de nylon très fine sur le bol perforé de l'extracteur Colin de manière à tamiser le jus dès son extraction. La pulpe qui s'amasse sur cette toile est régulièrement enlevée tous les dix fruits. Le jus est filtré sur papier quelques minutes avant le dosage.

La teneur en pulpe des trois parts de jus est déterminée par centrifugation pendant 10 mn à 3 400 t/mn. Les résultats expérimentaux sont réunis dans le Tableau III.

TABLEAU III

TENEUR EN PULPE ET EN NARINGINE EN FONCTION DE L'AFFINAGE

PRÉPARATION	PULPE EN % DU VOLUME	NARINGINE EN mg p. 100 ml	
1 Non affiné	40	t = 0	252 mg
		t = 30 mn	247
		t = 8 h	247,5
		t = 24 h	252
2 Affiné en continu	29		227
3 Tamisé à l'extraction	9,5		179

Discussion des résultats : Si la pulpe reste en contact, ne serait-ce que quelques minutes, avec le jus, toute la naringine libérable qu'elle contient diffuse dans le jus. L'affinage en continu ne réduit que de 8 % la teneur en naringine. Braverman (1) indique que les tamis rotatifs ou vibrants doivent être préférés aux finisseurs à vis ou à tambours, qui favorisent le contact entre pulpe et jus. Or, l'affineur Colin utilisé est un finisseur à vis.

Le tamisage dès l'extraction peut réduire de 28 % la teneur en naringine en limitant le contact au minimum entre pulpe et jus. Cette technique demanderait pour être utilisée industriellement une modification du matériel. Le bol de l'extracteur devrait être tapissé par un tamis très fin en acier inoxydable tandis qu'une raclette éliminerait la pulpe au fur et à mesure de son accumulation.

Conclusion : Le tamisage et l'affinage tels qu'ils sont réalisés industriellement ne réduisent que très peu l'amertume du jus de pomélo.

Par suite de la rapidité de la diffusion de la naringine dans le jus, la séparation pulpe-jus doit se faire en même temps que l'extraction.

Dans ces conditions on a pu réduire de 28 % la teneur en naringine du jus.

CONCLUSION GENERALE

Au Maroc la teneur en naringine des pomélos parvenus à maturité commerciale est encore élevée. L'amertume exagérée de ces fruits qui en est la conséquence apparaît au consommateur comme un grave défaut et nuit au bon renom des jus en conserve locaux.

Le jus de pomélo tel qu'il existe à l'intérieur des cellules du fruit contient très peu de naringine. Son amertume n'est pas sensible, mais au cours de son extraction les parois cellulaires et les divers fragments de membranes qui constituent la pulpe libèrent très rapidement la naringine qu'ils contiennent.

La solution théorique serait d'extraire le jus sans briser les parois cellulaires. Cependant l'extraction ménagée et le tamisage immédiat tel que nous l'avons indiqué sont des techniques efficaces qui améliorent la qualité du jus de pomélo.

Aïn-es-Sebâa, le 30 mars 1960

Raymond HUET
Laboratoire I.F.A.C. de Technologie des Fruits et Légumes, Aïn-es-Sebâa
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement.

ANNEXE

Essai complet de fabrication de jus de pomélo en conserve :

a) En utilisant les méthodes d'extraction et d'affinage habituelles.

b) En prenant les précautions d'extraction et d'affinage précédemment décrites : extraction à faible pression et tamisage simultané du jus.

A cet effet on tapisse intérieurement le bol de l'extracteur semi-manuel Colin d'une fine toile de nylon et on racle à la main la pulpe déposée sur cette toile tous les cinq fruits.

La pasteurisation est réalisée avec un flash pasteurisateur Roze. Le jus subit en couche mince une température de 95° C pendant 8 secondes. Il est refroidi immédiatement à 78° C, température d'emboîtage. Les boîtes serties sont ensuite refroidies dans un bac d'eau froide à 20° C.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des jus frais emboîtés.

ESSAIS	a) EXTRACTION ET AFFINAGE COURANT		b) EXTRACTION A PRESSION MODÉRÉE ET AFFINAGE IMMÉDIAT	
Poids des fruits en kg	40,450		40,000	
Poids du jus avant l'affinage	19,150		15,600	
Poids du jus après l'affinage	14,900		15,000	
Rendement en jus affiné	36,8 p. cent		37,5 p. cent	
	FRAIS	PASTEURISÉ	FRAIS	PASTEURISÉ
Extrait sec en g p. cent ml	10,1	10,1	10,3	9,95
Acidité en méq p. cent ml	26,8	26,5	27,1	27,6
pH	3,1	3,1	3,1	3,1
Naringine en mg p. cent ml	68	69,5	46,5	46,0
Pulpe en % du vol. après une centrifugation à 3 400 t/mn.	5,5	5,0	2,85	2,2

Nous remarquerons la sévérité des conditions d'affinage. On obtient des rendements en jus peu différents pour *a* et *b*, et les teneurs en pulpe des deux jus sont très faibles.

Le jus *a* contient beaucoup plus de naringine que le jus *b*. Ces dosages sont en accord avec les caractères gustatifs du jus, *a* possède une amertume beaucoup plus nette que *b*.

Cet essai démontre l'efficacité des précautions d'extraction et d'affinage que nous conseillons. Sans diminuer le rendement en jus il est possible de ramener le degré de l'amertume à un niveau suffisamment faible pour qu'il n'affecte pas la qualité du jus.

BIBLIOGRAPHIE

1. BRAVERMAN, J.B.S. *Citrus Products.*
Interscience Publishers, Inc. New York.
Interscience Publishers, Ltd. London. 1949.

2. DAVIS, W.B. *Determination of flavanones in citrus fruits.*
Anal. Chem. 19. p. 476-478, 1947.

3. GRIFFITHS, F.P. & LIME, B.J. *Debittering of grapefruit products with naringinase.* Food Technol. vol 13. 1959. N° 8, p. 430-432.

4. HALL, J.H. *Glucosides of the Navel Orange.*
J. Amer. Chem. Soc. 47. 1161-1195. 1925.

5. HUGGART, R.L., WENZEL, F.W., OLSEN, R.W., MOORE, E.L.
Factors affecting quality of processed grapefruit products.
A.R. Univ. Flor. Agr. Exp. Sta. Gainesville 1954. p. 191.

6. KESTERSON, J.W. & HENDRICKSON, R. *Naringin, a bitter principle of grapefruit.*
Univ. Flor. Agric. Exp. Sta. Gainesville. Bull. N° 545 Jan. 1953.

7. MAURER, R.H., BURDICK, E.M., WAIBEL, C.W. *Distribution of naringin in Texas grapefruit.* 1950. Cité d'après TRESSLER D.K. & J. A. JOSLYN. *Fruit and Vegetable Juice Production.*
The Avi. Publishing Company Inc. New York. 1954.

8. PULLEY, G.N. *Solubility of naringin in water.* 1936.
Cité d'après KESTERSON & HENDRICKSON, ref. N° 6, p. 9.

9. ROSENMUND, K.W. & ROSENMUND, MARGARETHE. *Synthesis of naringin and phloretin, 1928.*
Cité d'après KESTERSON & HENDRICKSON, ref. N° 6, p. 6.

10. SHINODA, J. & SATO, S. *New synthesis of polyhydroxychalcones, polyhydrochalcones and polyhydroxyflavanones.*
Synthesis of naringin and sakuranetin. 1928.
Cité d'après KESTERSON & HENDRICKSON, ref. N° 6, p. 6.

11. *Standards for canned grapefruit juice.*
U.S. Dept. Agr. Canner 103. 24-16. Nov. 1946.

12. THOMAS, D.W., SMYTHE, C.V., LABBEE, M.D. *Enzymatic hydrolysis of naringin, the bitter principle of grapefruit.*
Food Res. vol 23, N° 6, Nov. Dec. 1958, p. 591-598.

13. TING, S.V. *Enzymic hydrolysis of naringin in grapefruit.*
Agric. and Food Chem. vol 6, N° 7, July 1956, p. 546-549.

14. TING, S.V. Annual Report, Univ. Fla. Agric. Exp. Sta. Gainesville, Jun. 1953. p. 214-216.

L'AMERTUME DU JUS D'ORANGE NAVEL

INTRODUCTION

Les oranges de variété Navel ne peuvent être utilisées en conserverie, quelles que soient leurs qualités et l'excellence de leur goût : en effet, une fois leur jus extrait et pasteurisé, il s'y développe à plus ou moins longue échéance une saveur amère qui peut devenir très désagréable.

Cette propriété malencontreuse présente une importance particulière au Maroc, où plus de 25 % des surfaces réservées aux orangers sont plantées en Navel, surtout Washington et beaucoup moins Thomson. De plus, Washington Navel est à peu près la seule variété à approvisionner le marché entre novembre et janvier.

On comprend alors le handicap des conserveries qui, délaissant bien à regret les Washington Navel, attendent les oranges Hamlin de janvier pour ouvrir leurs portes et limitent ainsi leur activité à cent jours par an.

Quelle est l'origine de cette amertume dans le jus ?

Existe-t-il des moyens pour la combattre ? C'est à ces deux questions que nous allons essayer de répondre en faisant le point des travaux publiés sur ce sujet.

I. — LES PRINCIPES AMERS DES NAVEL

En 1841, Bernay (3) isolait une substance amère des graines d'orange, de citron et de bigarade. Il pensait avoir affaire à un alcaloïde qu'il nomma *limonine*.

Koller et Czerny (1936) (13) reprirent ses travaux, trouvèrent la limonine dans les graines d'orange, mais aussi une autre substance amère qu'ils appelèrent *isolimonine*.

Feist et Schult (1936) (9) trouvèrent alors dans les graines de citron une troisième substance, la *citrolimonine*. Cependant, Koller et Czerny estimèrent d'après l'identité des poids moléculaires et des pouvoirs rotatoires que *limonine* et *citrolimonine* étaient une seule et même substance.

Higby (1938) (11) fit paraître une étude fondamentale sur les principes amers des oranges Washington Navel et Valencia. Il isola par extraction au benzène, de la pulpe des oranges Washington Navel, un principe

amer identique à l'*isolimonine* de Koller et Czerny et à partir de la pulpe et des graines d'oranges Valencia un principe amer identique à la *limonine*.

D'après Higby, *limonine* et *isolimonine* étaient deux substances très voisines isomères, de formule brute C_{26} H_{30} O_8.

Il trouva pour la *limonine* un point de fusion de 290°C et pour l'*isolimonine* de 264°C. On passait facilement de l'une à l'autre de ces substances. Par hydrolyse acide de l'*isolimonine,* Higby obtint une substance cristalline identique à la *limonine* et une substance amorphe, l'acide *hexahydro-limoninique* C_{26} H_{38} O_9. Koller et Czerny avaient obtenu ce même acide par hydrogénation de la *limonine*.

En 1948, Emerson (8) reprit les travaux de Higby. Il retrouva la *limonine* mais mit en doute l'existence de l'*isolimonine*. Par contre, il isola des graines d'orange Valencia, de citron et de pomélo une nouvelle substance amère, la *nomiline,* à laquelle il attribua la formule brute C_{28} H_{34} O_9, et une substance fondant à 315° C qu'il appela *substance X*.

D.V. Chandler et J.F. Kefford (4) étudièrent en Australie la chimie de la *limonine*. Ils isolèrent facilement cette substance (1951) mais ne retrouvèrent pas la *nomiline*. Ils crurent avoir retrouvé la *substance X*, par oxydation de la limonine. Des études plus approfondies (7) les amenèrent en 1953 à caractériser le produit d'oxydation de la *limonine* comme étant l'*acide limonexique* C_{25} H_{30} O_{10}. Cette substance existe aussi naturellement dans les oranges Washington Navel.

En résumé, tous ces chercheurs s'accordent sur l'existence de la *limonine* dans les tissus des oranges Washington Navel et Valencia et dans les graines des fruits de diverses variétés de Citrus. Ils ont trouvé de plus quelques substances voisines : *isolimonine, citrolimonine, nomiline, substance X, acide limonexique*. Mais ils ne confirment pas mutuellement l'existence de toutes ces substances. Seule la présence de la *limonine* paraît indiscutable. On peut considérer que le facteur amer fondamental des oranges Washington Navel et Valencia est la *limonine*. Les autres substances caractérisées par les différents chercheurs sont très voisines et en dérivent. Elles peuvent se former dans le fruit et au cours de l'extraction.

Propriétés de la limonine

La limonine est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool et le benzène, beaucoup plus dans l'acétone. Son point de fusion est de 290°C.

La composition de la limonine reste encore mystérieuse. La formule

brute $C_{26}H_{30}O_8$ est généralement admise, mais il n'a pas été possible d'établir sa formule développée et encore moins de faire sa synthèse.

On n'a pas trouvé de fonction phénol, aldéhyde ou acide. La saponification en solution alcoolique révèle la présence de deux groupes lactones (11).

Les réactifs habituels des cétones ne réagissent pas, mais il a été possible de préparer une oxime en milieu pyridiné. Le spectre d'absorption infrarouge de la limonine confirme la présence d'un groupe carbonyle (6).

On suppose, par considérations théoriques, que les trois oxygènes restant de la formule brute appartiennent à des éthers cycliques (10). Les mêmes considérations théoriques sur la formule brute ont conduit Emerson à envisager l'existence de deux doubles liaisons c = c (8). L'examen du spectre infrarouge de la limonine ne révèle pas la présence de ces doubles liaisons. Chandler et Kefford en déduisent que les carbones insaturés de la limonine sont complètement substitués (6).

Les groupes lactones : Les deux fonctions lactones réagissent avec les alcalis alcooliques en donnant les sels du dihydroxydiacide de la limonine, appelé par Emerson l'acide limonique (8). Cet acide, non amer, n'est stable que sous forme salifiée, et à pH 3,6 la dilactone se reforme réversiblement.

Par oxydation ménagée de la limonine, Geissman et Tulagin (1946) (10) ont obtenu l'acide limonilique. Le groupe acide libre de cet acide est formé par l'ouverture d'un cycle lactone contenant le groupe acide le plus faible. (Emerson). Chandler et Kefford (1951), poursuivant l'oxydation de l'acide limonilique, ont obtenu l'acide limonexique $C_{25}H_{30}O_{01}$. F° 315°C (7). Ils ont montré en outre que cet acide existe naturellement dans les écorces d'orange Washington Navel.

Le groupe acide libre de l'acide limonexique est un nouveau groupe carboxyle qui n'est pas présent dans l'acide limonilique et le cycle lactone ouvert dans l'acide limonilique s'est refermé dans l'acide limonexique (1953).

Le groupe cétone : Chandler et Kefford (5) ont obtenu par réduction du groupe cétone de la limonine un corps à fonction hydroxyde pour lequel ils ont proposé le nom de *limonol* $C_{26}H_{32}O_8$.

Cette réaction est confirmée par l'examen du spectre d'absorption en infrarouge (6).

Formation de la limonine :

La limonine, principe amer, ne se forme qu'après l'extraction du jus. Elle ne préexiste dans le fruit que sous forme d'un promoteur hydrosoluble et non amer. Aussi a-t-on pensé que ce précurseur pouvait être l'acide limonique (11). Cet acide instable se trouve dans les parois des cellules à jus, dans les membranes intercapellaires, dans l'albedo. Les tissus du fruit sont déchirés au cours de l'extraction du jus et le promoteur non amer, entraîné, est dissous dans le jus et se transforme à son contact acide en dilactone amère. Cette réaction est accélérée par la pasteurisation. Dans l'ignorance où nous sommes de la constitution exacte du principe promoteur, nous le nommerons pour la commodité de l'écriture *prélimonine*.

Il est bien connu que plus la saison avance, moins le jus d'orange Washington Navel a tendance à devenir amer. Le fait est encore plus net avec les oranges Valencia Late, dont la prélimonine disparaît au moment de la maturité commerciale. La prélimonine des oranges Washington Navel ne disparaît qu'en fin de saison.

II. — LES MOYENS DE COMBATTRE L'AMERTUME

Nous pouvons diviser en trois classes les procédés étudiés pour permettre l'emploi des oranges Navel dans l'industrie des jus de fruits.

1) Les procédés préventifs : ils consistent à éviter l'incorporation de la prélimonine dans le jus.

2) Les procédés curatifs : par lesquels on essaie d'extraire ou de transformer la limonine.

3) Les procédés agronomiques : ils accélèrent le métabolisme de la prélimonine dans le fruit sur l'arbre.

1) Les moyens préventifs

a) *Choix de fruits très mûrs.* Nous avons vu plus haut que la prélimonine avait tendance à disparaître dans les fruits très mûrs. En fin de saison, c'est-à-dire pour les Washington Navel du Maroc fin janvier-février, il serait possible de préparer des jus d'oranges Washington Navel pasteurisés qui ne présenteraient pas d'amertume. Mais l'intérêt de cette opération est assez mince car il existe à cette époque une abondance d'oranges d'autres variétés dont l'emploi supprime tout risque de cet ordre pour le conserveur.

b) *Action de la maturation artificielle.* On sait que de nombreux

fruits dégagent de l'éthylène pendant la maturation et que l'éthylène accélère les phénomènes de la maturation. L'action ménagée de l'éthylène fait disparaître les dernières traces de chlorophylle sur l'écorce d'orange : c'est la pratique du déverdissage. L'accélération du métabolisme de la prélimonine est réalisable de la même façon et Emerson (8) obtint de bons résultats en traitant des oranges Navel avec des doses élevées d'éthylène, en chambre de maturation. Mais d'autres saveurs désagréables se formaient alors dans les fruits.

Rockland, Beavens, Underwood (1957) (16) ont décrit un autre procédé de maturation accélérée, visant aussi à la disparition de la prélimonine. Les fruits sont soumis à l'action de régulateurs de croissance, hydrazide maléique, 2,4-D, acide naphtalène acétique, acide indolacétique, 2,4,5-T. On leur applique un fongicide, — acide sorbique, borax, acide déhydroacétique — et ils sont emballés dans des récipients perméables aux gaz à 25°C et à une humidité relative de 75 à 90 %, ceci pendant une période variable de 7 à 20 jours. Malheureusement, nous n'avons pas de renseignements sur la qualité du jus de ces fruits.

2) Les moyens curatifs

a) *Absorption de la prélimonine*. Les expériences réalisées au Laboratoire des Fruits et Légumes de Pasadena en Californie (1) ont montré qu'en faisant passer du jus d'orange Navel sur des charbons de fort pouvoir absorbant, on pouvait retenir la prélimonine et la limonine. La perte de saveur du jus après ce traitement n'était pas exagérée.

Un brevet de D.E. Prichett (15) décrit une méthode basée sur le même principe : le jus d'orange est additionné d'un solvant organique qui dissout la limonine. On sépare la pulpe de la phase liquide, qu'on fait passer sur du charbon actif, de la terre d'infusoires ou de la bentonite. Le solvant résiduel est évaporé et on réincorpore la pulpe. L'auteur précise que l'aspect, le goût et la qualité du jus restent inchangés.

b) *Les procédés chimiques*. La saponification d'une solution alcoolique de limonine donne les sels alcalins de l'acide limonique qui ne sont pas amers. C'est en se basant sur cette réaction que H.E. Swisher (18) a mis au point la préparation d'une poudre de jus d'orange Washington Navel : on ajuste le pH du jus frais dès l'extraction à 5-7. On le concentre, le dessèche et on ajoute de l'acide citrique à la poudre de jus de façon à obtenir, après reconstitution du jus, un pH de 3,4 à 4,5.

c) *Les procédés enzymatiques*. Les essais de désamérisation réalisés au Laboratoire de Pasadena en Californie (1) avec des préparations pectolytiques ont donné de bons résultats. Ces préparations sont de deux ordres : soit d'origine fongique (pectinol), soit à partir de tomates. Le

mode d'action de ces préparations est discuté. On peut envisager l'hypothèse d'une enzyme spécifique capable de dégrader la limonine. Cependant, les auteurs pensent plutôt que les enzymes pectolytiques agissent en modifiant l'équilibre colloïdal du jus. L'action désamérisante s'accompagne d'une clarification et les auteurs ont remarqué que plus le produit était pulpeux au départ, plus la désamérisation était efficace. Ils ont observé des jus de Navel qui, conservés non pasteurisés à + 3°C, se clarifiaient sous l'action de la pectine méthylestérase normalement présente dans les jus et perdaient leur amertume. La clarification enzymatique ferait passer la limonine de la phase colloïdale à une phase solide insoluble dont l'amertume n'est plus sensible.

L'action du pectinol sur la limonine est à rapprocher de son action sur la naringine du pomélo (S.V. Ting) (15).

Un mode de désamérisation très différent est décrit dans un brevet russe (2) : le produit à traiter est additionné de jus de chou ou de pomme, d'acides citrique et ascorbique et d'eau oxygénée. Il est maintenu à une température de 45°C jusqu'à disparition de l'amertume. Ce procédé consisterait donc à oxyder la limonine par l'intermédiaire d'une peroxydase.

Les procédés curatifs aussi bien que préventifs ne satisferont qu'à moitié les conserveurs, soucieux de ne pas se lancer dans des techniques qui relèvent plus du laboratoire que de l'industrie. Aussi voudront-ils bien accorder toute leur attention aux procédés agronomiques.

3) Les procédés agronomiques

Les orangers sont sensibles à différentes maladies et il est nécessaire de les greffer sur un porte-greffe robuste qui donne au greffon sa résistance. Là ne s'arrête pas l'influence du porte-greffe. Il modifie aussi la morphologie et la composition des fruits.

L'influence du porte-greffe sur l'amertume des jus d'orange Navel a été étudiée en Californie, par Marsh et Cameron (1950) (14). Ces auteurs trouvèrent pour des fruits de même maturité des différences très importantes d'amertume, suivant les porte-greffes utilisés.

Les porte-greffes qui donnèrent les meilleurs résultats furent par ordre décroissant : *le Pomélo, le Poncirus trifoliata, l'Oranger, le Bigaradier, l'Oranger Navel, le Rough Lemon.*

L'amertume de jus d'orange provenant d'arbres greffés sur pomélo est presque nulle à maturité commerciale ; la qualité générale des jus est bonne. Avec le porte-greffe Trifoliata les fruits doivent être cueillis bien mûrs ; alors l'amerture n'est pas sensible et la qualité du jus est excel-

lente. Avec le porte-greffe Bigaradier l'amertume ne disparaît que très tard dans la saison ; la qualité du jus est bonne. Le Rough Lemon donne les plus mauvais résultats, et quelle que soit la maturité, l'amertume ne disparaît jamais.

Les chercheurs australiens Kefford, Chandler et Lynch ont repris ces études. Ils ont obtenu les résultats suivants par ordre d'amertume croissante : *Poncirus trifoliata, Tangerine Cléopâtre, Oranger Parramata, Oranger, East Indian, Lime Douce, Rough Lemon, Lime Kusae.*

Le meilleur porte-greffe est *trifoliata,* aussi bien en ce qui concerne l'amertume que la qualité générale des fruits : rendement en jus, teneur en sucre, équilibre sucre/acidité. Rough Lemon et Lime Kusae provoquent une forte amertume.

Ces découvertes ont abouti à des applications pratiques immédiates et les nouvelles plantations d'oranges précoces en Nouvelle Galles du Sud sont faites en Washington Navel greffées sur *trifoliata.*

Dans 90 p. cent des plantations marocaines les orangers sont greffés sur Bigaradier. Ce porte-greffe augmente la résistance des arbres à la gommose ; il forme avec les orangers une association très sensible à la tristeza, mais cette maladie apparue en Amérique, en Australie et en Afrique du Sud a, jusqu'ici, épargné le Maroc.

Malheureusement le Bigaradier est un porte-greffe favorable à l'amertume et c'est la raison pour laquelle les orangers Navel ne peuvent être utilisées par les conserveurs marocains.

Que donnerait Poncirus trifoliata, dont l'utilisation s'est révélée si efficace en d'autres pays ?

Poncirus trifoliata donne des associations aussi résistantes à la gommose que le Bigaradier ; il est sensible à l'exocortis et il faudrait utiliser des greffons indemnes de cette virose. Par contre, il est tolérant à la tristeza et bien que cette qualité ne soit pas déterminante au Maroc pour le moment, elle mérite qu'on y porte attention. Son emploi est possible et il rendrait à l'économie agrumicole marocaine l'immense service de permettre l'utilisation des oranges Navel dans l'industrie des jus de fruits.

RESUME

L'amertume des jus de l'orange Navel est due à la transformation dans le jus d'un principe non amer présent dans les tissus du fruit. Sous l'influence de l'acidité et de la chaleur ce principe se transforme en une dilactone amère, la *limonine.*

Différents moyens de lutte contre l'amertume sont examinés. On les classe en procédés préventifs, curatifs, et agronomiques.

Avec les procédés préventifs, on accélère le métabolisme de la *prélimonine* entraînant sa disparition dans le fruit. On peut aussi agir par l'extraction ménagée du jus réduisant le broyage des tissus.

Les procédés curatifs éliminent la limonine présente dans le jus par des moyens physiques, chimiques ou enzymatiques.

Les procédés agronomiques, plus rationnels, permettent d'obtenir des fruits qui, à maturité commerciale, sont dépourvus de prélimonine.

Aïn-es-Sebâa, le 17 Octobre 1960.

Raymond HUET
Laboratoire I.F.A.C. de Technologie des Fruits et Légumes
Aïn-es-Sebâa.
Service de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANONYME. *Improved Products Made from Navel Oranges.* Report of the Chief of the Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry. Agric. Res. Adm. US. Dep. of Agric. 1950.

2. ANONYME. *Procédé russe de désamérisation des produits d'agrumes.* Rev. Cons. Vol. 9 N° 2, p. 84, Fév. Mars 1954.

3. BERNAY. 1841. Cité d'après HIGBY Réf. N° 11. p. 3013.

4. CHANDLER B.V. et KEFFORD J.F. *The Chemistry of Bitterness in orange Juice.* 1° *An Oxydation Product of Limonin.* the Austr. Journ. of Science. Vol. 13. N° 4, Février 1951.

5. CHANDLER B.V. et KEFFORD J.F. *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice.* 2° *The Ketone Group of Limonin.* the Austr. Journ. of Science. Vol 14. N° 1, p. 24-25, Août 1951.

6. CHANDLER B.V., KEFFORD J.F. et WILLIS J.B. *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice.* 3° *Infra red Spectra of Limonin and some Derivatives.* the Austr. Journ. of Science. Vol. 14, N° 1, p. 55-56, Août 1951.

7. CHANDLER B.V., KEFFORD J.F. *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice.* 4° *Limonexic acid.* the Austr. Jour. of Science. Vol. 16, N° 1, p. 28-29, Août 1953.

8. EMERSON O.H. *The Bitter Principle in Navel Orange.* Food Technol. Vol. III, N° 7, p. 248-250. 1949.

9. Feist K. Schult H. 1936. Cités d'après Higby R.H. Réf. N° 11, p. 3013.

10. Geissman T.A., Tulagin V. *Some Observations on the Chemistry of Limonin*. J. Org. Chem. 11. 760. 1946.

11. Higby R.H. *The Bitter Constituents of Navel and Valencia Oranges*. J. of Am. Chem. Soc. 60. 3013-3018. 1938.

12. Kefford J.F., Chandler B.V., Lynch L.J. *Influence du Porte-greffe sur l'amertume du jus d'orange Navel.* Conférence faite aux séances de la Commission Scientifique et Technique de la Fédération Internationale des Producteurs de Jus de Fruits, sous la rubrique : Derniers progrès dans la préparation et la conservation des jus de fruits. Paris 23-24. Mars 1953.

13. Koller C. et Czerny H. 1936. Cités d'après Higby R.H., réf. N° 11. p. 3013.

14. Marsh G.L. *Bitterness in Navel Orange Juice*. Food Technol. Vol. 7. N° 4, p. 145-150, Avril 1953.

15. Prichett D.E. *Debittering Navel Orange Juice*. U.S. Br. N° 2 816 033. 10 Déc. 1957.

16. Rockland L.B., Beavens E.A., Underwood J.C. *Debittering of Citrus Fruits*. U.S. Br. N° 2 816 835. 17 Dec. 1957.

17. Siddappa G.S., Bhatia B.S. *Effect of Method of Extraction of Juice on the Development of Bitterness in Preserved Orange Juice*. Food Technol. Vol. 13, N° 7 p. 349-351. Juillet 1959.

18. Swisher H.E. *Control of Navel Bitter in deshydrated Juice Products*. U.S. Br. N° 2 834 689. 13 Mai 1958.

19. Ting S.V. *Enzymic Hydrolysis of Naringin in Grapefruit*. Agr. and Food Chem. Vol. 6. p. 546-549. Juillet 1958.

ACHEVÉ D'IMPRIMER SUR LES PRESSES
DES « ÉDITIONS MAROCAINES ET INTERNATIONALES »,
11, AVENUE DE RABAT A TANGER
LE 31 JANVIER 1961

المملكة المغربية

وزارة الفلاحة

انجازات البحث الزراعى

11

مديرية البحث الزراعي والتعليم الفلاحي
99 - شارع تمارة
الرباط 1960